

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 5. März 1931

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
JOSEF HOFFMANN-Wien: Amethyst- und Rauchquarzfärbungen. Mit einer Figur im Text. (6. Januar 1931.)	225
A. C. CHATTERJI und S. C. VARMA-Lucknow: Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegangringen: II. (20. November 1930.)	247
PAUL ASKENASY und KURT HEISE-Karlsruhe: Über die Herstellung und Untersuchung von Titanweiß. Mit 4 Figuren im Text. (14. Januar 1931.)	257
R. D. KLEEMAN-Schenectady: Die Gleichung für ein vollkommenes Gas nach der Thermodynamik und die Eigenschaften des Elektrons und Protons. (1. Oktober 1930.)	284
VICT. I. SPITZIN und O. M. GWOSDEWA-Moskau: Die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus natürlichen aluminiumhaltigen Rohstoffen. (7. Januar 1931.)	289
W. GEILMANN und K. BRÜNGER-Hannover: Zum Nachweis von Germanium. Mit einer Figur im Text. (15. Januar 1931.)	312
WILHELM JANDER und HERMANN FREY-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. VII. Mitteilung. Reaktionen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und Erdalkalicarbonaten. Mit 3 Figuren im Text. (9. Januar 1931.)	321
O. RUFF, F. EBERT und H. v. WARTENBERG-Breslau-Danzig-Langfuhr: Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd. Mit einer Figur im Text. (22. Januar 1931.)	335

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- J. TILLMANS und P. HIRSCH: Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. (13. Februar 1931.)
- R. SCHOLDER und K. TRAULSEN: Die thermische Zersetzung des Silber-subfluorids. (17. Februar 1931.)
- A. BENRATH und A. SICHELSCHMIDT: Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. III. (17. Februar 1931.)
- M. NEUBURGER: Präzisionsmessung der Gitterkonstante des Niob. (20. Febr. 1931.)
- M. KOHN: Einwirkung von Kaliumoxalat auf Ferrocyan kupfer. (20. Febr. 1931.)
- M. KOHN: Das Verhalten von Berlinerblau zu neutralen Tartraten. (20. Febr. 1931.)
- G. HÜTTIG und I. FEKÈR: Das Zinkoxyd als Katalysator des Metanolzerfalls. (21. Februar 1931.)
- Z. HERRMANN: Über die Struktur des Strontiumjodids. Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate. (22. Februar 1931.)
- V. KIREJEW: Über eine Dampfdruckbeziehung. (25. Februar 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Amethyst- und Rauchquarzfärbungen

VON JOSEF HOFFMANN

Mit einer Figur im Text

I. Vermeintliche Ursachen bezüglich dieser Färbungen

Ehedem nahm man an, daß sowohl die Rauchquarz- wie die Amethystfärbung in eingeschlossenen organischen Substanzen ihre Ursache haben. In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hingewiesen. LEITMEYER²⁾ fand, daß die Anfärbbarkeit und der Farbcharakter allen Bergkristalle durch Radiumstrahlen gemeinsam ist. Um zu entscheiden, ob die Rauchquarzfärbung durch anwesendes Natriumsilikat bedingt sei, setzte er Quarze dem Siedepunkt des Na_2SiO_3 aus, und kam zur Annahme, daß die Rauchquarzfärbung nicht von Na_2SiO_3 -Einschlüssen herühren könne, sondern durch Veränderung des Minerals selbst bedingt sei. Er fand die Bestrahlungsfärbung sowohl im Sonnen-, wie im diffusen Licht stabil; auch zeigten seine untersuchten Quarze im ursprünglichen Zustand gegenüber durch Erhitzen vorbehandelten Quarzen keinen oder nur einen geringfügigen Unterschied.

Die umfangreiche Literatur über die vermeintliche chemische Ursache der Amethystfärbung zu skizzieren, ist untunlich. Es sei deshalb lediglich darauf verwiesen, daß die in Quarzen vorkommenden Kohlendioxydeinschlüsse wohl Ursache gewesen sein dürften, daß organische Substanzen als Färbungsmittel in Betracht gezogen werden konnten. Bisher war aber auch die anorganische Substanz, welche hiermit zusammenhängen dürfte, nicht sicherzustellen. POGGENDORF³⁾ veranlaßte die Verbleichung des Amethystpigments zur Annahme, daß es durch ein Salz der Eisensäure, H_2FeO_4 , bedingt ist. BERTHELOT⁴⁾ und SIMON⁵⁾ fanden Mangan in Amethysten; auch HEINZ⁶⁾ konnte

¹⁾ JOSEF HOFFMANN, Verfärbung von Gläsern und Mineralien. Mitteilung des Inst. für Radiumforschung Nr. 253, Sitzungsber. Ak. Wissensch. IIa 139 (1930).

²⁾ LEITMEYER, Tscherm. Min. Petr. Mitt. 38 (1925).

³⁾ Pogg. Ann. 54, 377.

⁴⁾ BERTHELOT, Compt. rend. 143 (1906), 477.

⁵⁾ SIMON, N. Jahrb. Min. Beil. 26 (1908).

⁶⁾ HEINZ, Pogg. Ann. 54, 377.

es fallweise nachweisen. Die Lehrbücher K. A. HOFMANN¹⁾, DAMMER und TITZE²⁾ führen mit Vorbehalt Manganspuren als Farbursache an. NABEL³⁾ berichtet von einem positiven Schwefelsäurenachweis im Filtrate der abgeschiedenen Kieselsäure und bringt den Farbumschlag des Sulfocyaneisens mit der Gasblasenentwicklung seines untersuchten Amethystes beim Erhitzen auf 120° in Zusammenhang. WEINCHENK⁴⁾ hält seinerseits ein Titanoxyd für das färbende Prinzip; DOELTER⁵⁾ führt fein verteiltes Natriummetall bzw. Lithium als Farbursache an, zumal deren Dämpfe hierfür sprechen, WILDT und LIESEGANG⁶⁾ weisen auf spektrographischem Wege Eisen und Lithium nach; nach ihrer Ansicht erteilt Eisen in molekularer Form dem Amethyst die Färbung. Abgesehen von anderen Meinungen ist bezüglich der Ursache der Amethystfärbung ein buntes, aber auch widersprechendes Bild entworfen.

2. Vergleichende Studien über das Verhalten natürlicher Quarz- und künstlicher Glasfärbungen

Zur Prüfung des Verhaltens verschiedener Färbungen gegenüber Temperaturerhöhung, die der Verfasser, gemeinsam mit K. MANDL unternahm, wurde ein elektrischer Ofen benutzt und die jeweilige Temperatur durch ein Thermoelement gemessen (vgl. Tabelle 1, S. 227).

DOELTER⁷⁾ berichtet über Farbenveränderungen bei Edelsteinen, die durch Metalloxyde bedingt sind. Nach seiner Meinung wirkt nicht bloß die abgestufte Temperatur, sondern noch ein zweiter Faktor farbverändernd, der von der angewendeten Atmosphäre abhängt, in welcher die Erhitzung stattfindet. Derartige Veränderungen sind dann möglich, wenn die färbenden Substanzen bzw. das Medium, in dem sie auftreten, veränderbar erscheint. Daß Ionenfärbungen auch bei Temperaturen beeinflussbar sind, welche knapp über der Zerstörungstemperatur kolloider Atomfärbungen liegen, wurde vom Verfasser bei graufarbigem Gläsern gefunden, deren violette Bestrahlungsfärbung

¹⁾ K. A. HOFMANN, Lehrb. anorg. Chem.) 6. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1928, S. 341.

²⁾ DAMMER u. TITZE, Die nutzbaren Mineralien. Enke, Stuttgart 1918, 1, 142.

³⁾ NABEL, Wiener Sitzungsber. IIa 108 (1899), 48.

⁴⁾ WEINCHENK, Z. anorg. Chem. 12, 375.

⁵⁾ DOELTER, Wiener Ber. IIa, 119 (1910), 74.

⁶⁾ LIESEGANG, Z. Min. (1922), 481, (1923), 737.

⁷⁾ DOELTER, Edelsteinkunde, S. 4. Außerdem HERMANN, Z. anorg. Chem. 90 (1908), 369.

Tabelle 1

u = unverändert, g = gelichtet, st = stark, s = sehr, f = farblos, f f = fast farblos

Probe	Bestrahlungsart bzw. Vorkomm.	Temperaturen und Erhitzungsdauer					
		230° 30'	260° 45'	370° 10'	415° 20'	450° 30'	510° 40'
Chile- glas, violett blau	Sonnen- bzw. U.V.- oder β - u. γ -Bestrahlung	u	^g viol.	g	st g	gelb- stichig	f
Ägypt. Glas violett	Sonnen- bzw. U.V.- oder β - u. γ -Bestrahlung	u	g	g	st g	rötlich- stichig	opali- sierend
Ame- thyst	Botanaybai NH, Geschiebe	u	250° 10' ?	g		weiß und rissig	
Ame- thyst	Schemnitz	u	^g ¹⁾	g		gelblich	
Ame- thyst	Zinnerform Schlaggenwald	u	^g ¹⁾	st g		gelblich, manche Krist. röt- lichgelb	
Ame- thyst	unbekannt	g	g	f f		f	

hierdurch verdeckt wird. Bei DOELTER's angeführten Mineralfärbungen müßte es sich, da sie von der chemischen Natur der Atmosphäre abhängen soll, um leicht oxydier- oder reduzierbare Pigmente handeln. Wiewohl wir uns schwer vorstellen konnten, daß eine Atmosphärenänderung ein nicht nur oberflächlich gelegenes, sondern die Quarzmasse (beispielsweise Citrin bei 200°, der nach HOLDEN²⁾ durch Fe(III)-Ionen gefärbt angeführt ist, welches Ergebnis vom Verfasser bestätigt werden kann) durchsetzendes Pigment verschieden zu beeinflussen imstande ist, führten wir einige Tastversuche innerhalb unseres Untersuchungsbereiches aus. Bei unseren Versuchen wählten wir sogleich extremwirkende Atmosphären. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 2 und 3, S. 228, zusammengestellt.

¹⁾ Während des Abkühlens wieder zur ursprünglichen Färbung zurückkehrend. Bestrahlte, violett (blau) verfärbte Gläser verhalten sich somit ähnlich wie Amethyste und werden bei 450° entweder farblos oder andersfarbig. Bei dem durch β - und γ -Strahlung blaugefärbten Chileglas trat bereits bei 260° ein Farbumschlag auf; der, bei 250° an Amethysten beobachtete, war ein labiler Zustand, der im Laufe der Abkühlung in den stabileren ursprünglichen überging.

²⁾ HOLDEN, The Amer. Min. 8 (1923), 117.

Tabelle 2
Erhitzen in der Wasserstoffatmosphäre

Probe	Temperaturen und Erhitzungsdauer				
	230° 10'	270° 45'	360° 10'	450° 30'	500° 50'
Chileglas, Ägypt. Glas Amethyste (Tabelle 1)	Von 230—500° (wie in Tabelle 1)			Schlaggen- walder Amethyst dagegen f u. gelblich bis rötlich	
Amethyst, Chrudum/Elbogen Bhm	u	g	st g	weiß bis gelblich	
Amethyst, Catowba, Spitzenfarbig, schwebende Kristalle	u	?	st g	Kristall- spitzen rötlichgelb, sonst f	wie vorher
In den auf 400° angeheizten Ofen (Erhitzungsdauer 5') wurden eingetragen:					
Frittglas durch β - und γ -Strahlung rauchig verfärbt				weiß	
Quarzglas durch β - und γ -Strahlung schmutzig violett				f	
Marmaroser Diamant durch β - und γ -Strahlung rauchig verfärbt				f	
Marmaroser Diamant, natürlicher Rauchquarz				f	
Rauchquarze, Schlaggenwald ohne Mineraleinschlüsse				f	
" " mit "				u	

Tabelle 3
Erhitzen in der Sauerstoffatmosphäre

Probe	Temperaturen und Erhitzungsdauer				
	230° 10'	270° 42'	350° bis 360° 15'	440° 25'	500° 40'
Chileglas, Ägypt. Glas, Amethyste der Tabelle 1	Keine Veränderung gegenüber Tabelle 2				
Amethyst, Cotowba		g ¹⁾	st. g ¹⁾		
Amethyst, Horn	u	?	weiß	weiß, rissig	

In den auf 400° angeheizten Ofen wurden
die Quarzgläser, Marmaroser Diamanten und Rauchquarze
der Tabelle 2 eingetragen; Verhalten wie in Tabelle 2

Ergebnis: Der von DOELTER angegebene Faktor, welcher neben der Temperatur das Pigment zu verändern imstande ist, war nicht feststellbar. Die angegebenen Veränderungen sind zu geringfügig

¹⁾ Rückfärbend; vgl. Fußnote 1, S. 227 dieser Abhandlung.

und auf andere Umstände als durch die Atmosphärenänderung bedingt anzunehmen. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen nur in atmosphärischer Luft vorgenommen. Die folgende Tabelle läßt die Möglichkeit offen, ob nicht auch niedere, als die verwendeten Temperaturen bei längerer Erhitzungsdauer die gleichen Wirkungen erzielen. Fallweise wurden niedere Temperaturen, die bei den früheren Versuchen eingehalten wurden, absichtlich übersprungen.

Tabelle 4

Verhalten verschiedener Amethyste beim Erhitzen in atmosphärischer Luft

Probe	Art der Erhitzung			
Alexander Co N. C. schwebend ausgebildet, innerhalb der Prismenzone teils rauch-, teils violett- farbig; Amethystpigment an den Kristallspitzen kon- zentriert	230° 30' r. Anteil: st g	450° 20' r. Anteil: f v. Anteil: st g	450° 50' Krist. Sp. rosen- rot, Prismen- zone: f	
Alexander Co N. C. nelkenbraun	230° 30' u	370° 10' gedunkelt	550° 40' teils bräunlich, teils schwärzlich	
Blaue Berge, tief dunkelblaue und rau- chige Stellen	370° 11' r. Anteil: f v. Anteil: g	450° 20' v. Anteil: durchsichtig gelb		
Brasilien, dunkelblau	370° 10' g	450° 20' dunkelgelb bis bräunlich		
Brasilien, tiefviolett	370° 10' verschieden verteiltes Blaugrau	450° 20' größere Kristalle: braungelb bis gelbbraun, kleinere Kristalle: Citrin		
Chrudum, weiß und bräunlich lamel- liert, Pigment an den Spitzen konz.	230° 30' u	350° 20' Lamellen: u viol. Ant: g	420° 25' viol. Ant: st g	450° 20' viol. Ant: f weiße L.: mit- unter gelbl., braune L.: rötlich bis braunrot
Catowba, rosa, schwebend ausg. Kristall	370° 10' rötlichgelb		450° 30' rötlichgelb	
Horn, N.-Ö., rauchfarbig und tiefviol.	230° 30' u	370° 10' r. Ant.: weiß v. Ant.: g	420° 25' v. Ant.: st g	450° 15' weiß u. rissig
Maissau, N.-Ö., weiß und viol.	350° 20' v. Ant.: g		450° 20' w. Ant.: u v. Ant.: gelblich und rötlichbraun	
Nahetal, lichtviol. Spitzen- amethyste (Geodenausk.)	230° 30' u	350° 20' g ¹⁾	450° 20' weiß, stellenweise gelbfleckig	

¹⁾ Rückfärbend.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Probe	Art der Erhitzung			
Salto Grande, bräunlichviolett	230° 30' u	360° 25' v. Ant.: g	450° 20' v. Ant.: hellgelb bis dunkelgelb	
Schemnitz, schwach viol.	310° 10' g ¹⁾		450° 35' lichter Citrin	
Schlaggenwald, nelkenbraun (in der dort. Bergmannssprache: Zimt- amethyst genannt)	230° 30' u	350° 20' v. Ant.: gelblich	450° 20' homogen dunkelbraun	500° 20' schwärzlich anfärbend
Siebenbürgen, violett, auf einem älteren reinen Bergkristall aufsit.	430° 35' Citrin			
Siebenbürgen, tiefviol.	400° 15' g		450° 35' weiß	

Es bestehen somit auf Grund des vorliegenden Tabellenmaterials und bereits früher berichteter Untersuchungsergebnisse zwischen den Bestrahlungsfärbungen der Mn(III)-Ionen enthaltenden Silikatgläsern und dem Amethystpigment Ähnlichkeiten; auffällig ist es, daß beiderlei Pigmente bei einer Maximaltemperatur von 450° zerstörbar gefunden wurden. Auch die grauen bis rauchigen Bestrahlungsfärbungen der Gläser, welche fallweise das Violett pigment verdecken, ähneln der Rauchquarzfärbung, die das Amethystpigment begleiten kann. Beiderlei Färbungen werden bei Temperaturen zerstört, bei denen die violetten Färbungen noch bestehen können. Gemeinsam ist den blauen Bestrahlungsfärbungen und der Amethystfärbung, daß sie zwischen 200 und 300° ihre Nuance zu ändern vermögen. Wenn diese bei Silikatgläsern bleibend ist, bei Amethysten jedoch während des Abkühlungsvorganges wiederum rückfärbt, so haben wir diese Eigentümlichkeit vor allem in der geänderten Grundlage zu suchen, zumal die Bestandteile der Gläser in der Vorliquidphase infolge eines bereits erreichten Beweglichkeitsgrades nicht mehr so träge, wie in der starren Glasphase reagieren. Schließlich muß noch darauf hingewiesen werden, daß das letzte Ergebnis der Wärmebehandlung bei den vorliegenden Gläsern und Quarzen entweder völlige Entfärbung oder Gelb (rötlich bis bräunlich) ist, das als Ionenfarbe stabil erscheint. Die Gelbfärbung der Gläser erinnert allerdings an gewisse labile Citrinfärbungen, von denen WEINSCHENK berichtet; erstere verschwindet bei neuerlicher Temperaturerhöhung, letztere sind sogar gegen Lichteinflüsse instabil. Zieht man noch in Betracht, daß durch Wärmebehand-

¹⁾ Rückfärbend.

lang entfärbte Gläser und Quarze durch β - und γ -Bestrahlung wiederum ihre frühere Bestrahlungs- bzw. ursprüngliche Färbung annehmen, so dürfen die Rauchquarz- und Amethystfärbungen als natürliche Bestrahlungsfärbungen gewertet werden.

3. Chemisch-physikalische Untersuchungen zur Ermittlung des Amethystpigmentes

Binäre Borat- und Phosphatschmelzen zeigen folgende Eigenschaften:

	Oxydation	Reduktion
Boraxperle, Spur MnCl_2 . .	amethystfarbig, abkühlend violettrot	farblos
Phosphorsalzperle, Spur MnCl_2	unverändert	
Größere Mengen	braunviolett, abkühlend rotviolett	farblos bis gelb
Boraxperle, TiO_2 -Spur . .	unverändert	
Größere Mengen	gelb bis bräunlich; geflattert, Kristallausscheidungen	gef lattert: bläulich
Phosphorsalzperle, geringe Menge TiO_2	unverändert	gelb, abkühlend violett (Ti_2O_3)

Der Verfasser versuchte gemeinsam mit K. MANDL farblose Quarze (Sauerstoffgebläse) durch Mn_2O_3 bzw. MnO_2 anzufärben. Mißlich erwies sich, daß die Kristalle häufig beim ersten Anprall der Flamme zersprangen und mit widerstandsfähigerem Splittermaterial weitergearbeitet werden mußte. Auch unter Sauerstoffdruck wurde Quarz mit Mn anzufärben versucht. Stets ergaben sich grünliche Produkte, die bestrahlt, niemals violett wurden. Aus der Reihe vieler Bestrahlungsversuche seien herausgehoben:

	bestrahlt 450°
Boraxschmelze, FeCl_3 -Zusatz, reduzierend erschmolzen, farblos	trübe grau
oxydierend „ „	blau grau
$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ -Schmelze, $\text{TiO}_2 + \text{FeCl}_3$ -Zusatz, Sauerstoffgebläse, blau- (Spur)	mißgrau farbig
gelb bis bläulich	

Zinnspuren geben keine Perlenreaktion; Amethyste der Zinnformation zeigen häufig braunrötliche Tönungen; nach TH. SVEDBERG ist kolloides Zinn braun bis grau. Bestrahlungsversuche bei Boraxperlen, die mit Zinnspuren versetzt wurden, ergaben keine Verfärbungen.

Wiewohl die Art der zwangsweisen Einverleibung des Mangans in Quarz (Sauerstoffgebläse bzw. Druck) kein Mittel ist, das allfälliger Manganeinschließung in Kristallquarzen entspricht, so stimmen die erhaltenen Ergebnisse auch damit überein, daß die grüne

Manganform in Quarzgläsern (mit veränderten Quarzmolekeln) keine violette Bestrahlungsfärbung ergeben. Kristallquarze und die nicht individualisierten durch Mangan(III)-Ionen rosa gefärbten Quarzvarietäten haben verschiedene Genesis. Auch ihre Entfärbungstemperatur (Amethyst 450° Rosenquarz, im letzteren Fall nach LIND, 575°) ist geändert. Die grüne Anfärbbarkeit der Quarze bei hohen Temperaturen (Sauerstoffgebläse oder Sauerstoffdruck) ist bisher ungeklärt; sie erklärte sich, wenn in Quarzen eingeschlossenes Natriumsilikat nicht, wie angenommen wurde, bei 1000° verflüchtigt.¹⁾

4. Analytische Untersuchung der Amethyste

Da noch immer mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß Mangan(III)-Ionen in Kristallquarzen die Amethystfärbung auslösen, wurden die widersprechenden Ergebnisse der Literatur überprüft. Es war nicht immer leicht, das notwendige Untersuchungsmaterial zu bekommen; bei käuflichen Stücken fehlte sehr oft die Angabe des Fundortes oder es bestand Zweifel über dessen richtiger Angabe.

Schon die feinst gepulverten Mineralproben zeigten verschiedene Färbungen: Rötlich (Brasilamethysten, bräunlich bis dunkelviolett), graustichig (Brasilien, dunkelschwarzblau, Bahia, violett, Maissau, blauviolett, Nahetal, hellviolett, Salto Grande, braunviolett, Siebenbürgen, tiefviolett); ferner violettstichig (Botanybai, rötlichblau bis tiefblau); blaugrau (Schemnitz, violett) und gelbstichig (Schlaggenwald, bräunlichviolett). Da bei der Pulverisierung des Minerals in Stahlmörsern Mörserspuren in die Probe kamen, wurde die Pulverung späterhin nach LEITMEYER (Erhitzen, Abschrecken, Zerdrücken) vorgenommen.

Die Silikataufschlüsse (KNaCO_3) der untersuchten Amethystproben zeigten verschiedene Farbtönungen. Die grünliche Färbung der flüssigen Schmelze ging während des Abkühlens und Erstarrens fallweise in Bläulich, Blaugrün oder Gelb über. Aber auch ausgesprochen grüne bis gelbgrüne Schmelzen wurden angetroffen. Die Chromreaktion fiel stets negativ aus. Hingegen war Eisen immer in derartig großen Mengen zugegen, daß die üblichen Eisenreaktionen im Probeglas ausgeführt werden konnten, somit keinesfalls als zufällig zu werten sind.

Eisen ist daher ein nie fehlender Bestandteil der Amethyste.

¹⁾ Vgl. diesbezüglich die negativen Ergebnisse, alkalifreie Produkte aus Gläsern bei langandauerndem Erhitzen in Siemensöfen zu erzielen.

Da manche Schmelzen den Eindruck machen, sie wären durch Manganat-Ionen bedingt (Empfindlichkeitsgrenze $0,2 \mu\text{g}$), so wurden sie oxydierend behandelt. Während bei nicht tiefgefärbten Proben die Schmelze hierdurch weiß wurde, schlug sie bei tiefgefärbten Amethysten fallweise in Gelb um oder wurde kaum geändert. Da aber der anschließende direkte Mangannachweis mit Ausnahme zweier Fälle negativ blieb, so ist die häufig zu verfolgende Grünfärbung, die vermutlich frühere Forscher veranlaßte, Mangan als anwesend zu betrachten, durch andere Ionenfärbung bedingt. Da stark eisenhaltige Silikatgläser, welche manganfrei gefunden wurden, ähnlich gefärbte Schmelzen ergeben können, ist sie wahrscheinlich auf das Vorhandensein von zwei- und dreiwertigen Eisenionen zurückzuführen.

Um allenfalls vorhandene Manganmengen gegenüber relativ großen Eisenmengen nachweisen zu können, wurde die FEIGEL-STERNsche Benzinreaktion¹⁾ benutzt. Es wurden meist 6 g Mineralpulver durch Alkalikarbonat aufgeschlossen und die Kieselsäure auf bekannte Weise abgeschieden oder diese durch Flußsäure verflüchtigt. Da aber Eisen mit Benzidin analoge Färbung wie Mangan ergeben, mußte die salzsaure Lösung vorerst auf das kleinste Maß eingeeengt, hierauf in Gegenwart von Weinsäure mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, schließlich kurz aufgekocht und dann unter Benutzung reinsten Filterpapiers (s. g. quantitatives) filtriert werden. Das einmal mit Wasser gewaschene Filter wurde direkt mit essigsaurer Benzidinlösung behandelt.

In sämtlichen vorher angeführten zehn Amethystvorkommen färbte sich das Filterpapier blau. In Gegenwart von Weinsäure blieb es ausnahmslos unverfärbt.

Der bestimmte Eisengehalt hielt sich in den Grenzen 0,0025 bis 0,005, bei einem Brasilamethyst betrug er 0,0098‰. Wenn er in früheren Analysen mit 0,019‰ angegeben wird (HEINTZ), so könnte dies vielleicht durch hinzugekommene Mörseranteile bedingt sein. Da die FEIGEL'sche Trennungsmethode $1 \mu\text{g}$ Mangan bei 1000fach vorhandenen Eisenmengen nachweisen läßt, ist die aus 6 g Mineral isolierte Probe manganlos zu folgern. Auch die Bemühungen, in Flußsäurerückständen Mangan auf spektrographischem Wege nachzuweisen, blieben erfolglos.

Manganspuren ließen sich dagegen an Braunauflagerungen der äußeren Quarzschichte, welche den Amethystkristallen von Chrudum

¹⁾ FRITZ FEIGEL, Tüpfelanalyse. Akademischer Verlag, Leipzig 1931.

zur Basis dienten und bei einem nicht sichergestellten Vorkommen (vermutlich Zillertal) nachweisen. Es wurden deshalb sämtliche erreichbaren bräunlichen Auflagerungen, die sich an Amethystgeoden oder Amethystdrusen vorfanden, auf Mangan untersucht, doch blieben diese positiven Ergebnisse vereinzelt. Das sonst in der Natur häufig das Eisen begleitende Mangan läßt sich somit auch nicht immer in unmittelbarer Nähe der Amethyste nachweisen.

Der Flußsäurerückstand, welcher bis zur Gewichtskonstanz mit Flußsäure behandelt wurde, variierte von Ziegelrot gegen Gelblichrot und Fleischfarbig; mitunter ließ er auch weißliche und rötliche Anteile erkennen. In den letzteren beiden Fällen waren Kalziumionen (Überführung in Gipskristalle) nachweisbar.

Da WEINSCHENK darauf hinwies, daß Amethyste in der Zinn- und Titanformation auftreten, wurde die Untersuchung auch auf Zinn und Titan erstreckt. Zur Prüfung auf Zinn war ein bräunlicher Amethyst der Zinnformation SCHÖNFELD ausgewählt worden. Als Zinnreagens wurde Kakothelin¹⁾ benutzt. Der kieselsäurefreie Rückstand, mit Soda und Zyankali auf einem Magnesitstäbchen erhitzt, reduzierte Zinnverbindungen zu Metall. Die erhaltene Lösung (HCl, Erwärmen, Einengen) veränderte aber Kakothelinpapier (Filterpapier, getränkt mit frisch hergestellter K.-Lösung) nicht gegen Rot. Zinn mit der Erfassungsgrenze $0,2 \mu\text{g}$ war somit nicht in der Amethystprobe enthalten. Auch ein Braunamethyst (Zimtamethyst, Schlaggenwald) ergab negative Zinnreaktion.

Da Titanlösungen durch naszierenden Wasserstoff prächtige Violett-färbungen annehmen, durch Glühen des Titanoxys im Wasserstoff blaues Ti_2O_3 gebildet wird, scheinen blaue und violette Färbungen durch Ti(III)-Ionen möglich. Um Anhaltspunkte zu erhalten, ob und inwiefern Titan an der Amethystfärbung beteiligt ist, wurde der Weg der Bestrahlung und der Analyse eingeschlagen. Chemisch reine Titansäure wie Titandioxyd blieben jedoch auch bei wochenlanger Bestrahlung weiß. Kristallisierte Proben waren nicht eisenfrei; eine Entscheidung konnte deshalb nicht getroffen werden. Ein wasserreiner titanhaltiger Bergkristall aus den Tauern²⁾ wurde innerhalb 14 Tagen lediglich rauchfarbig.

¹⁾ Eine Nitroverbindung des Bruzins, vgl. F. FEIGEL, Tüpfelanalyse, 342! Während Kakothelin in wäßrigen Lösungen mit sauren Zinnlösungen eine violette Färbung hervorruft, ist der Nachweis in der oben angeführten Weise nach FEIGEL gesteigert worden.

²⁾ Vom Prof. K. MANDL dem Verfasser überlassen.

Mit dem WELLER'schen Reagens, H_2O_2 (Erfassungsgrenze $2 \mu g$), ergaben die Flußsäurerückstände der Amethyste (Brasilien, Horn und Schemnitz) gelbe, gelbliche und schwachorange Färbung. Da die Reaktion aber erfahrungsgemäß durch farbige Ionen beeinträchtigt wird¹⁾, sind die erhaltenen Färbungen nur mit Vorsicht als positive Titanreaktion zu werten, weil Eisen(III)-Hydrosolfärbungen schon mit Rücksicht auf die stark oxydierende Wirkung des Reagens nicht sicher ausschließbar sind.²⁾

Bei Benutzung des K. A. HOFMANN'schen Reagens, dem Natriumsalz der 1,8Dioxynaphthalin-3,4-disulfosäure (s. g. Chromtropsäure) wurde die störende Wirkung der Eisen(III)-Ionen durch Zugabe von salzsaurer Zinnchlorürlösung zu reduzieren versucht. Der von TANAEFF und G. A. PATSCHENKO beschriebene Vorgang auf den schwefelsauren Amethystrückstand übertragen, ergaben nachstehende Färbungen, die weder rosenroten noch braunroten Titanfärbungen entsprachen:

	Rückstandsfärbung	Lösung	Durch Chromtropsäure erhaltene Färbungen
Brasilien	bräunlichrot	gelblich	gelbbraun
Horn	braunrot	gelblichgrünlich bis grünlichgelblich	bräunlichgelblich
Maisau	ziegelrot	„	gelbbraunlich
Schemnitz . . .	graurötlich	„	gelbbraunlich
Siebenbürgen	ziegelrot bis ³⁾ bräunlichrot	grünlichgelb	braungelb

Zur Deutung dieser Ergebnisse wurden Gemenge von Hydratitansäure bzw. Titanylsulfat, Ferrichlorid, Zinnchlorür und Chromotropsäure herangezogen. Über graue Tönungen (Ionenfarbmischungen) stellten sich gelbliche, bräunliche bis fleischfarbige Nuancen ein, ausnahmslos trat eine rötliche Endfärbung auf. Bei den Amethystproben ist deshalb ein teilweises Versagen des Reduktionsmittels wahrscheinlich. Um schließlich Titansäure noch durch ein anderes Reagens

¹⁾ Daher ist auch die kalorimetrische Bestimmung von Titan, die allgemein üblich ist, mit Fehlern behaftet und kann bei Titanspuren nicht mit Sicherheit verwendet werden.

²⁾ Die Brenzkatechinreaktion liefert mit farbigen Ionen farbige Produkte, war deshalb unbrauchbar.

³⁾ Der Rückstand mußte völlig kieselfrei gemacht werden. Da Fluorionen die Reduktion stören, wurden sie durch Schwefelsäureabrauchung vertrieben. Um den Zerfall des Titanylsulfates vorzubeugen, war es notwendig, den Rückstand neuerlich mit Schwefelsäure zu versetzen.

nachweisen zu können, machte F. FEIGEL dem Verfasser auf sein noch nicht veröffentlichtes Verfahren, 0,25 μg Titan gegenüber 5000-fachen Eisenmengen nachzuweisen, aufmerksam. Der Untersuchungsvorgang war folgender: Der Flußsäurerückstand wurde mit der geringsten Menge Schwefelsäure in Titanylsulfat übergeführt, hierauf ein Tropfen der nur mäßig schwefelsauren Lösung auf das mit p-Dimethylaminoazophenylarsinlösung imprägnierten, jedoch getrockneten Filtrierpapier gebracht. Nach einigem minutenlangen Liegen war das Papier auf einem Uhrglase ebenso lange mit 2 n HCl gebadet worden, wobei sich bei anwesendem Titan ein typischer, von einem braunen Ring umsäumter Fleck ergeben sollte. Geprüft wurden die Amethystvorkommen:

Reaktionsergebnis:

Brasilien	schwacher, kreisrunder brauner Fleck, umgeben von einem Ring
Horn	stark brauner kreisrunder Fleck, umgeben von einem Ring
Maisau	brauner, kreisrunder Fleckhauch
Nahethal (hellviolett!) . .	unangesprochen
Salto Grande	gelbbrauner, runder Hauch
Schlaggenwald	sehr zarter, gelblicher, runder Hauch

In allen Fällen wurde somit mit Ausnahme des Amethystes von Nahethal, der jedoch nur durch geringe Pigmentmengen schwächlich verfärbt erschien, Titan nachgewiesen. Da aber Zirkon ähnliche Färbungen ergibt, ist zu schließen:

Das farbige Prinzip der Amethyste ist als ein Eisenoxyd anzusehen, das mit Titan, vielleicht fallweise auch mit Zirkon gepaart ist.

Die blaufärbende Wirkung der Eisenoxyde neben Titan ist bei Titanmineralien (Anastasen), ferner bei Saphiren, schließlich auch bei bestrahlten violettfarbigen Quarzgläsern bekannt.¹⁾

Fraglich bleibt, ob der in Quarzen auftretende Natriumgehalt, in Amethysten von WILDT und LIESEGANG nachgewiesene Lithiumgehalt als fester Bestandteil der Quarze hintritt, oder dieser aus Lösungseinschlüssen stammt, zumal nach ZIRKEL Flüssigkeitseinschlüsse nachgewiesen wurden, die entweder H_2O oder CO_2 waren oder NaCl , NH_4Cl , CaSO_4 bzw. Li- oder K-Ionen gelöst enthielten.²⁾

Um die färbende Wirkung des durch HF isolierten Pigmentes zu untersuchen, wurde es in eine Kaliumnatriumkieselsäureschmelze eingetragen. Sie zeigte blaugrünliche Färbung und wurde nach Salpeter-

¹⁾ J. HOFFMANN, diesbzgl. Mitteilungen im Druck.

²⁾ ZIRKEL, N. Jahrb. Min. (1890), S. 802; WEINSCHENK, Z. Kristallogr. 26 (1896), 396. Im übrigen: DOELTER, Handb. d. Min., Chem. 2.

beigabe bräunlich (Horner Amethyst und ein Amethyst unbekannten Fundortes). Da sich somit hier dieselben Anfärbungsverhältnisse wiederfinden, wie bei Quarzgläsern, in denen sich schon infolge der hohen Erschmelzungstemperaturen Ferroionen vorfinden, so ist das Vorhandensein von einheitlichen Ferriionen im Amethyst auszuschließen, jedoch die Gegenwart zwei- und dreiwertiger Eisenatome zu folgern. Daß zweiwertige Eisenatome infolge ihrer nicht voll ausgenutzten Valenz in irgendeiner Form auch Borate zu binden vermögen, geht daraus hervor, weil käufliches Eisenviolett, das aus rotem Fe_2O_3 durch Zusammenschmelzen mit 6% NaCl, KCl oder $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gewonnen wird, B_2O_3 tatsächlich nachweisen ließ. Jedenfalls liegt die Herstellungstemperatur des Eisenvioletts niedriger als jene, welche Borax verflüchtigen läßt. Wiewohl als Ursache des Farbumschlages des roten Fe_2O_3 zu Eisenviolett nur die Partikelgröße angenommen wird, sind Adsorptionen gegenüber den Zuschlagsmitteln nicht völlig von der Hand zu weisen. Da auch Titan, wenn es für die Amethystfärbung integrierend ist, irgendwie die nicht völlig ausgenutzte Valenz des Fe(II)-Ions neuerlich beeinflussen kann, so liegt es nach BILTZ¹⁾ nahe, das Vorhandensein zweier verschiedener Valenzstufen des Eisens im Pigment schon für jene verstärkte Lichtabsorption verantwortlich zu machen, der zufolge die Molekeln blaue bzw. violette Färbung hervorrufen. Da übrigens eine Vergrößerung des Molekels die Färbung zu verändern vermag, somit das Hinzutreten von Titanoxiden an Fe_3O_4 -Molekel die blaue Färbung gegen Violett verschieben könnte²⁾, so sprechen die erwogenen Ursachen nicht gegen die Analyseergebnisse, denen zufolge Eisen(II + III)- im Vereine mit Titanionen die Amethystfärbung bedingen. Weil andererseits in Quarzen auch Helium und Argon vorgefunden wurde³⁾, beispielsweise die Stollenwässer der Schlaggenwalder Zinnerzformation mehrere Macheinheiten betragen sollen, so ist auch die Amethystfärbung als natürliche Bestrahlungsfärbung erklärt. Daß bestrahlte Adsorptionsverbindungen Blaufärbungen auszulösen vermögen, hierfür scheint das Vorkommen von blauem Sodalith (Agypaye, Bolivien) zu sprechen. Weiße Sodalithe nehmen nach den eigenen Versuchen blaue, durch mäßiges Erhitzen zerstörbare Färbung an. Nach K. PRZIBRAM's unveröffentlichten

¹⁾ BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 169.]

²⁾ Vgl. NIETZKYsche Regel (R. NIETZKY, Farbstoffe. Jul. Springer 1906) und PICCARD, Chem. Ber. **46** (1913), 1843. Auch auf die violette Färbung dreiwertiger Ti-Ionen an höherwertige gekettet, sei hingewiesen.

³⁾ R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. **80 A** (1908), 588.

Versuchen läßt sich auch Blausodalith in ähnlicher Weise entfärben und durch anschließende Bestrahlung wiederum in Blausodalith überführen. GRUNER¹⁾ hält die lockere Bindung des NaCl in der äußeren Sphäre des Grundsilikates schon als Ursache der Blaufärbung. Da durch Wasserbehandlung stets die gleichen Mengen von NaCl extrahierbar sind, so ist es recht wahrscheinlich, daß Blausodalithe eine natürliche Bestrahlungsfärbung besitzen, die sich auf Grund der PRZIBRAMSchen Blausteinsalztheorie erklärt.

5. Farbstoffverteilung der Amethyste

Der Amethystfarbstoff ist selten gleichartig verteilt; farblose, rauchartig verfärbte Stellen, helle und tiefgefärbte können wechseln.



Fig. 1. Amethyst, Chrudum bei Elbogen, Bhm.
(Beiläufig $\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe.)

Aufnahme von Dr.-techn. Ing. LUDWIG HOLLECK.
Assistent d. Techn. Hochschule, Wien

Auch wolkige und verschiedenstreifige Pigmenteinlagerung ist feststellbar (vgl. GLÄSER!). Nach WILDT und LIESEGANG²⁾ ist es möglich, aus der Art der Pigmenteinlagerung auf den Fundort der Mineralien zu schließen. Eigenartig ist fallweise die Farbstoffkonzentration gegen Ende der Kristallisation (Spitzenamethyste).

Eine charakteristische Pigmentverteilung zeigt der Amethyst³⁾, dessen Lichtbild beigeschlossen ist. Die ursprüngliche Färbung war infolge der langen Zeit des

freien Liegens verblaßt, doch konnte sie durch β - und γ -Bestrahlung, trotz der Größe des Objektes und daher naturgemäß weiteren Entfernung vom Radiumpräparat innerhalb 4 Wochen regeneriert werden.

¹⁾ GRUNER, Z. f. angew. Chem. (1928), 446.

²⁾ WILDT u. LIESEGANG, Zentralbl. Min. 481 (1922).

³⁾ Er wurde vor 38 Jahren vom Verfasser auf einem Feldweg aufgelesen, der mit Quarzen geschottet war. Die Steine stammten von einem Pegmatit (Chrudumberg), der auch tiefblaue Apatite enthielt. Die oberste Kristallreihe war bereits gelockert und löste sich schließlich ab. Das Lichtbild gibt die ursprüngliche Form daher nur teilweise wieder. Die Kristallreihe III und der rechts fehlende Anteil wurde zur Analyse verwendet.

Auf der äußeren Rindenschichte, auf der das Mineral im Bilde aufruht, lagert eine braune Masse auf, die außer Eisen auch Mangan nachweisen läßt. Die unterste reinweiße Quarzschicht (1) wird durch die auch in das Mineral vorgedrungene braune Auflagerung (a) teilweise verdeckt. Nach der Schicht (1), welche sich vermutlich zuerst gebildet hat, kristallisierten in geschlossener Reihe 6—7 mm hohe Quarzkristalle aus, welche am ursprünglichen Objekt grau waren, jedoch durch die Strahlenbehandlung in tieffarbige Rauchquarze (b) umgewandelt wurden. Sie werden durch stellenweise scharf abgegrenzte Weißquarze (c) überlagert, die schwächer verfärbte Rauchquarze (b') einschließen. Oberhalb diesen entstand die geschlossene Amethystreihe (I), deren Pigment sich gegen die Kristallspitzen verdichtet. Die Kristallformen, welche bis 2 cm Höhendimension erreichten, werden haarscharf durch reinweiße (α), hierauf durch graue (β) und schließlich wiederum weiße (γ), geschlossenreihige Quarzlamellen abgegrenzt. Oberhalb der letzten Lamellenreihe schließt sich die Amethystreihe (II) an, deren Kristalle bis über 3 cm Höhendimension besitzen. Das Violett pigment ist neuerlich gegen die Kristallabflachung am tiefsten, doch wird es teils durch weiße, wie graue Lamellen unterbrochen bzw. überkappt (Pfeil mit Punkt). Die ursprüngliche Amethystreihe (III), welche durch die größten Kristalle gebildet wurde, ist nur in den untersten Teilen erhalten. Ihre Pigmentierung war die gleiche wie in den Reihen (I) und (II). Die Weißlamellen ergaben mit Benzidin meist keine Verfärbung, können somit als eisenfrei angesprochen werden. Bei den (β)-Lamellen und der Kristallreihe (b) und (b') schien dies nicht sicher (vgl. Fluoreszenzen i. U.V. Tabelle 5, S. 242).

Aus der Gestaltung des Stückes erwächst der Eindruck, daß entweder die Kieselsäurekonzentration (stetig zunehmende Höhendimensionen der Reihen I, II und III) immer geringer wurde oder die Kristallisation späterhin ungestörter verlief. Auf alle Fälle sind aber physikalische Faktoren hierfür verantwortlich zu machen, daß anfänglich weiße, späterhin fallweise Rauchquarze und schließlich Amethyste entstanden. Wenngleich die Pigmentverteilung der Gläser nicht eine Parallele für kristallisierte Stoffe abgibt, so kann der gleichartige Wechsel von gefärbten und weißen Quarzanteilen nur durch Phasenbildungen ursprünglich homogen verteilter Lösungskomponenten erklärt werden. Diese Phasenscheidungen legen uns aber auch nahe, wieso das Amethystpigment nur am Ende einer Kristallisationsperiode am tiefsten erscheint. Jedenfalls waren die gegebenen Lös-

lichkeits- und Konzentrationsverhältnisse Ursache, daß vorerst eisenfreie Weißquarze, hierauf vermutlich mit Wachstumslücken behaftete eisenhaltige und gegen Ende jeder Auskristallisationsperiode Titan-eisenoxyside zur Absetzung gelangten. Die dreimalige Wiederholung des analogen Kristallisationsvorganges spricht für rhythmische Änderungen innerhalb der Lösung, die Gleichgewichtszuständen zustrebten.

Wenn wir die Frage stellen, ob das vorliegende Mineralstück nach beendeter Kristallisation bereits jene Färbung besaß, wie wir sie zur Zeit an ihm beobachten können, so wird diese wahrscheinlich zu verneinen sein. Die Temperatur dürfte höher, als die Entfärbungstemperatur der Chrodumquarze gefunden wurde, gelegen gewesen sein. Jedenfalls konnten Strahleneinflüsse die Amethystfärbung frühestens dann hervorgerufen haben, als das Mineral schon auf 440° abgekühlt und die Rauchquarzfärbung, als der Abkühlungsprozeß bis auf 300° vorgeschritten war. Vermutlich waren die Amethystanteile vor dem Bestrahlungsvorgang citrinartig verfärbt.

6. Rauchquarzfärbung

Da Quarze durch verschiedene Mineraleinflüsse dunkel verfärbt erscheinen (Morion), die bei Bestrahlung grau bis rauchig anfärbenden Quarze im vorhergehenden Abschnitt, Eisenspuren nachweisen ließen, so sind für die Rauchquarzfärbung zunächst Eisenspuren nicht ausschließbar. Bei den systematischen Bestrahlungsversuchen wasserheller Quarze konnte die von LEITMEYER beobachtete Eigentümlichkeit der verschieden raschen und verschieden tiefen Anfärbung bestätigt werden. Bei den Bestrahlungsversuchen fielen die Ergebnisse nachstehender Quarze auf, deren Flußsäurerückstände negative Benzidinreaktion ergaben, somit analytisch als eisenfrei zu erklären sind.

	H ₂ O ₂ -Reaktion
Marmaroser Quarze, stark rauchig angefärbt	negativ
Bergkristall, unbekannten Fundortes, durch β - und γ -Strahlung rauchig	gelblich
Bergkristall, Tauern, durch β - und γ -Bestrahlung rauchig	gelblich

Die Rauchquarzverfärbung konnte somit auch nicht allein auf Titanbeimengungen zurückführbar sein. Wiewohl diese Bestrahlungsergebnisse für die chemische Ursache der Bestrahlungsfärbung keine Anhaltspunkte lieferten, bestätigen sie die Analysenbefunde, daß Titanoxyside ohne gleichzeitig vorhandene Eisenoxyside die Amethystfärbung nicht auszulösen vermögen. Es ist somit Ti₂O₃

(WEINSCHENK) als allein färbendes Prinzip der Amethyste auszuscheiden. Sonderbarerweise färbte ein anderer Tauernquarz, der deutliche Eisen- und Titanreaktion zeigte, unter gleichen Versuchsbedingungen weniger stark an, als zwei weitere Marmaroser Quarze, die negativ Eisen- und Titanreaktionen ergaben. Sprechen einerseits letztere Bestrahlungsergebnisse wiederum dafür, daß zur Entstehung der Bestrahlungsfärbung der Amethyste Eisen in bestimmter Wertigkeitsstufe (II und III) erforderlich ist, die somit ganz bestimmte physikalische Bedingungen bei der Auskristallisation voraussetzt, so scheint die Lösung des Rauchquarzproblems noch verwickelter. Das gleichzeitige Studium grau anfärbender Gläser (Störung der amorphen Phase, chemisch stark abweichende Komponenten, welche die Homogenität der Glasphase leicht gefährden) schließlich die Trübungen und Grauanfärbungen von Opalen und Zeolithen mit labilen Wasserkomponenten, scheinen Hinweise zu geben, daß bei Quarzen gleichfalls an eine durch den Strahleneinfluß ausgelöste Störung zu denken ist, welche die ursprüngliche Weißfärbung des Objektes gegen grau bis rauchig verändert. Da aber auch titan- und eisenfreie Quarze bei Bestrahlung rauchig anfärben, ist an ein Zertrümmern der polymeren Quarzmolekel selbst zu denken, wofür auch die bräunlichen Anfärbungen völlig erschmolzener Quarzgläser sprechen, die im Zusammenhang mit beobachteten Neubildungen quarziger Zusammensetzung (Quarzlampen) durch kolloides Silicium bedingt, folgerbar wurden. Die durch Bestrahlung hervorgerufene, wie die natürliche Rauchquarzfärbung verschwindet bei mäßigem Erhitzen und läßt sich durch neueinsetzende künstliche Bestrahlung erneuern. Die Annahme, die natürliche Rauchquarzfärbung ist eine natürliche Bestrahlungsfärbung, erklärt einerseits das fallweise Nebeneinanderbestehen der Rauchquarz- und Amethystfärbung (Phasenscheidung), wie auch die Unterschiede im Verhalten, die Morione (nachweisbare Einschlüsse) gegenüber morionähnliche (durch mäßige Temperaturen zerstörbare) Färbungen beobachten lassen. In letzteren Fällen scheint noch ein bestimmter Faktor, vermutlich gestörte Ionenfärbung, die Lichtabsorption zu begünstigen.

7. Fluoreszenzen durch U. V. bei Quarzen und Substanzen, welche zu Quarzpigmenten in Beziehung stehen

Es wird in Tabelle 5, S. 242 auf das Verhalten der Mangan- und Eisenionen aufmerksam gemacht, das Erkennen der Ferriionen in Citrinen sowie Bergkristallen, dagegen auf das verschiedene Ver-

Tabelle 5

Probe	Unfiltriertes U. V.	U. V. durch Blaufilter
Eisenchlorid	grüngelb	braun
Manganochlorid	farblos	bräunlichblau
Manganiionen in Silikatglas (rot)	blaßrötlich	orangerötlich
Manganiionen (Holden) und Eisen in Rosenquarz	farblos	bräunlich
Ferriionen (Holden) in Citrin	grüngelb bis gelbgrün	gelbbraun bis braun
Ferri-Titanionen in viol. bestrahlten Quarzgläsern	blau	dunkelbraune, braunviolette und stark gedunkelte braune Stellen
Manganiionen in bestrahlten Silikatgläsern (Chileglas, ägypt. Glas u. a.)	bläulich	gelbgrün
Ferri-Titanionen in künstl. Saphir (Al_2O_3)	blau	braunblau
Rubin, künstlicher	schwärzlich	anfangs orange, dann rotleuchtend
Weißer, Eisen- u. Titanionen enthaltender Natriumsilikataufschluß	bläulich	bräunlich
Bergkristall, Einschlüsse mit + Eisenreaktion	gelbgrün, braungrün und braungelbgrün	gräulich bis schwärzlich-braun
Bergkristall, St. Gotthard, — Eisenreakt.	farblos	gelblicher Hauch
Freiberg + „	„	zartbraungelb
Przibram + „	„	gelbbraunlich
Schemnitz — „	„	grauer Hauch
Schlaggenwald + „	„	graubraunlich
n. Rauchquarz (Schlaggenwald u. Zillertal)	grau	schwärzlich braunschwarz
Quarzfrittglass, bestrahlt, rauchig	Durchsicht: grau	braun bis schwärzlich
Amethyst, verschiedenster Herkunft	teils nicht angesprochen, teils bläulich bis blau, teils Pigment gelichtet	verschieden nuancierte Brauntöne
Amethyst (Chrudum), Analyse laut Bezeichnung des beigegebenen Lichtbildes	1) weiß a) gelbgrün Fe(III) (Mn ohne Einfluß) b) und b') grünlichgelb: Fe(III) α) u. (γ) unangesprochen, β) gelbgrau Amethystpigment, teils nicht angesprochen, teils blau	grauer Hauch dunkelbraun schwärzlich gelber bis grauer Hauch dunkelbraun bis schwärzlich braunviolett

halten der Mangani-Ionen im Quarz und in Silikatgläsern. Interessant ist das Verhalten der Ferri-Titanionen innerhalb verschiedener

Substrate. Rauchquarze ergeben auch bei negativen Eisenreaktionen Fluoreszenzen. Bei sehr tief angefärbten (vgl. Amethyst, Chrudum!) zeigen sich deutlich Fluoreszenzen, die durch Eisenionen bedingt werden; unser Verfahren läßt Eisenionen auch dort erkennen, wo die chem. Analyse nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

8. Thermolumineszenzen]

Pyrophosphoreszenzen mancher Amethyste, die ursprünglich mit eingeschlossenen organischen Substanzen in Zusammenhang gebracht wurden, fielen bereits J. KÖNIGSBERGER¹⁾ auf. CROOKS²⁾ beschreibt die Phosphoreszenz des Titanoxyds im Raume der strahlenden Materie. ST. MEYER und SCHWEIDLER³⁾ berichten über Thermolumineszenzen bestrahlter Quarzgläser. In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die vom Verfasser, gemeinsam mit K. MANDL, beobachteten Thermolumines-

Tabelle 6

Probe, Bestrahlung färbendes Prinzip und Färbung		Temperatur und Lumineszenz
Amethyst, Alexander C, natürliche, Fe(II, III) Ti	violett	400° schwach weißlich
Amethyst, Catowba, natürliche, Fe(II, III)Ti	violett	300 bis 500° unangesprochen
Amethyst, Cadowba, natürliche, Fe(II, III)Ti	rötlichviolett	300° fahlweiß
Amethyst, Chrudum, natürliche, Fe(II, III)Ti	violett	370° weißlich
Amethyst, Chrudum, regenerierte, Fe(II, III)Ti	„	300° „
Amethyst, Salto Grande, natürliche	nelkenbraun	300 bis 500° unangesprochen
Amethyst, Schlaggenwald, regenerierte	„	„
Amethyst, Schlaggenwald, natürliche, Fe(II, III)Ti	braunviolett	330° weißlich
Amethyst, Schlaggenwald, regenerierte, Fe(II, III)Ti	„	300° „
Quarzglas, β - u. γ -Fe(II, III)Ti	grauviolett	390° lila bis blau 800° gelbgrün
Quarzfrittglas β - u. γ -, Fe(II, III)Ti	schwärzlich	350° weißbläulich
Silikatglas, rot β - u. γ -, Mn(III)	blau	350° grünweiß
Silikatgläser, farblos β - u. γ -, Mn(III)	violett	350° grüngelb bis gelbgrün
Silikatgläser, β - u. γ -, Fe-Ionen	bräunlich-grün	350° weißlich

¹⁾ J. KÖNIGSBERGER, Tscherm. Min. Petr. Mitt. 19, 139.

²⁾ GROOKS, Jahresber. Vieweg u. Sohn (1881), 190; Proc. Roy. Soc. London 32, 216.

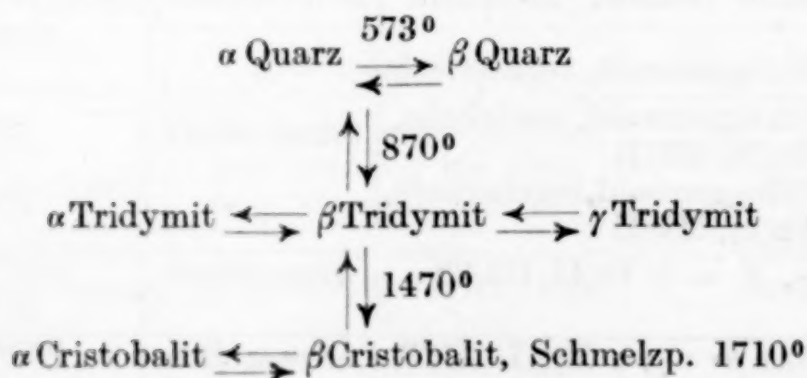
³⁾ S. MEYER u. SCHWEIDLER, Radioaktivität, 2. Aufl. Teubner, Leipzig 1927.

zenzen zusammengestellt. Um störende Beeinflussung auszuschalten, geschah die Beobachtung im Dunkeln. Die erforderlichen Temperaturen lieferte ein elektrischer Ofen. Wo die Temperaturerhöhung bereits mit Lichtaussendung der Verbrennungsröhre verbunden war, wurde die Probe auf Asbest erhitzt und die Temperatur durch Schmelzen verschiedener Metalle approximativ bestimmt.

Ob diese Lumineszenzen mit dem färbenden Prinzip zusammenhängen, kann nicht behauptet werden, da sie jedoch mit den äußeren Elektronenschalen (Valenzelektronen) verknüpft sind, ist es nicht ausschließbar. Erwähnt sei, daß die obige Zusammenstellung nur einige Resultate der Amethystlumineszenzen wiedergibt, die analog befunden wurden. Amethyste, welche bei den angegebenen Temperaturen keine Lichterscheinungen zeigten, ließen sie schon an rotierenden Scheiben selbst bei Tageslicht beobachten. Hierbei schlug jedoch die Farbe in Gelb um.

9. Veränderlichkeiten natürlicher Amethyste durch Wärmebehandlung

LEITMEYER fand bei ursprünglichen und durch Erhitzen vorbehandelten Quarzen, welche durch Radiumbestrahlung rauchig anfärbten, keine Unterschiede. Amethyste (Botanybai, Chrudum, Cadowba, Horn, Schlaggenwald und Schemnitz), die vom Verfasser und K. MANDL durch 72 Stunden bei 1100° erhitzt wurden, färbten jedoch bereits innerhalb einiger Stunden vorzüglich an; ihre Entfärbungstemperatur (vgl. Tabelle 4!) waren gegenüber den natürlichen Färbungen niedriger: 230—260°. Da durch die Erhitzungsvorgänge die Elementarzelle des Quarzes tiefgehende Veränderung erlitt:



ist das verschiedene Verhalten der natürlichen und durch Erhitzen vorbehandelter Quarze hierdurch erklärlich.

Es ließ sich feststellen, daß obige Mineralproben durch wiederholte Entfärbung innerhalb der eingehaltenen Temperaturgrenzen ihre Anfärbbarkeit nicht einbüßten. Auch die durch Erhitzen in Citrin übergeführten Mineralien ließen bei wiederholter Erhitzung stets das Amethystpigment hervortreten. Ein käuflicher Citrin (vermutlich

ein aus einem Amethyst künstlich erzeugter) wurde gleichfalls durch Bestrahlung neuerlich amethystfarbig. Andere Citrine (Schlaggenwald, Schreckenstein und unbekannten Fundortes) färbten jedoch grau bis morionartig an, ließen sich bei Temperaturen zwischen 360 und 400° entfärben oder wurden rötlich. Ein Amethyst (Salto Grande), mit Teklubrennertemperaturen behandelt, wurde gelbbraun, ein brasilianischer (zum Unterschied von anderen gleicher Herkunft) dunkelgelbbraun. Bei der Bestrahlung verfärbten sie sich beide ausgesprochen schwarz. Anschließende Wärmebehandlung ließ Amethystfärbung nicht mehr beobachten. Beziehungen zwischen Citrin-, Amethyst- und Morionfärbung sind somit fallweise gegeben. WILDT und LIESEGANG berichten über verschiedene Entfärbungstemperaturen der Amethyste verschiedener Herkunft. Bei der Untersuchung der Entfärbbarkeit der Amethyste verschiedener Mineralien fiel dem Verfasser das Verhalten zweier Schlaggenwalder Amethyste auf; der eine entfärbte bei 350, der zweite, welcher bezüglich der natürlichen Färbung dem ersten gleicht, jedoch bei 270°. Es ist daran zu denken, daß das verschiedene Verhalten des letzteren auf eine natürliche Wärmebeeinflussung zurückführbar ist, zumal ihre Lagerstätten zeitlich getrennte nachvulkane Einwirkungen auf Primäramethystfärbungen nicht ausschließen.

Für Beschaffung verschiedenen Studienmaterials wird nachstehenden Herren der beste Dank zum Ausdruck gebracht: Dr. EGERT, Dr. GRENGG, Prof. d. Techn. Hochschule, Dr. HLAWATSCH, Hofmuseum, Hofrat Dr. KOEHLIN, Hofmuseum, Hofrat PARTISCH, sowie Frau Ing. SCHMELZER, Techn. Hochschule, Wien.

Zusammenfassung

1. Das Verhalten der Bestrahlungsfärbungen bei Silikat- und Quarzgläsern ähnelt dem der natürlichen Amethyst- und Rauchquarzfärbung. Weil entfärbte Amethyste und Rauchquarze durch β - und γ -Bestrahlung wieder die ursprüngliche Färbung annehmen, sind sie als natürliche Bestrahlungsfärbungen angesprochen worden.

2. Da die Rauchquarzfärbung sowohl bei eisen- und titanionenhaltigen, wie auch bei analytisch als eisen- und titanfreien anzusprechenden Quarzen zu verfolgen war, wurde auf Grund verschiedener¹⁾ Anhaltspunkte auf Zertrümmerung des polymeren Quarzmolekels durch den Strahleneinfluß geschlossen.

¹⁾ Vgl. JOSEF HOFFMANN, Bestrahlungsfärbungen bei Gläsern. Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, 15. Januar 1931!

3. Das Amethystpigment ist manganfrei: die Amethystfärbung wurde auf Ferroferriionenfärbung zurückgeführt, welche von nachweisbarem Titan- bzw. Zirkongehalt begleitet wird.

4. Es wurde über Thermolumineszenzen und Fluoreszenzen bei bestrahlten Objekten und natürlich verfärbten Mineralien berichtet; eine begünstigte Anfärbbarkeit sowie die veränderliche Zerstörbarkeit der Amethystfärbung ist auf konstitutionelle Änderungen der Quarz- zelle zurückgeführt worden.

Wien, Radiumforschungs-Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1931.

Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung von Liesegangringen: II

Von A. C. CHATTERJI und S. C. VARMA¹⁾

In früheren Mitteilungen haben wir bereits betont, daß zur Stützung der Adsorptionstheorie der Liesegangringe, wie sie von BRADFORD²⁾ aufgestellt ist, gezeigt werden muß, daß die fraglichen gelösten Stoffe tatsächlich durch die entsprechenden Niederschläge adsorbiert werden, daß z. B. Kaliumchromat in beträchtlichem Umfang durch Niederschläge wie Silberchromat und Bleichromat und Na_2S durch PbS oder MnS adsorbiert wird. BRADFORD hat keine unmittelbaren Adsorptionsversuche ausgeführt, sondern nur einige indirekte Beweise für die Entfernung des Aufgelösten in dem Gel durch den Niederschlag angegeben; der wichtigste von ihnen besteht in Photographien der Präparate in stark gefärbten Lösungen wie etwa Alkalichromatlösungen. „Ein Ring von fast völlig farblosem Gel entwickelt sich allmählich um jedes Band des Niederschlages“. Hieraus schließt er, daß der aufgelöste Stoff (oder das Aufgelöste) tatsächlich aus der Gelösung (oder Gel) in der Nachbarschaft des Niederschlages herausgenommen wird.

Es wurden Versuche über die Adsorption von Ionen und Solen durch frisch hergestellte Niederschläge ausgeführt, um die Gültigkeit der Annahme von BRADFORD zu prüfen. Als Ergebnis dieser Versuche finden wir, daß die Adsorption des Gelösten durch den Niederschlag sehr gering ist im Vergleich mit der Adsorption des Sols durch seinen eigenen Niederschlag, woraus zu schließen ist, daß die Adsorption des Sols und nicht die des gemeinsamen Ions eine wichtige Rolle bei der Bildung der Liesegangringe spielt.

BRADFORD³⁾ bezieht sich nur auf unsere vorläufigen qualitativen Ergebnisse über Adsorption⁴⁾, aber er nimmt nicht Bezug auf die

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ S. C. BRADFORD, *Biochem. Journ.* **10** (1916), 169; **11** (1917), 157.

³⁾ S. C. BRADFORD, *Journ. Soc. chem. Ind.* **48** (1929), 80.

⁴⁾ A. C. CHATTERJI u. N. R. DHAR, *Journ. phys. Chem.* **28** (1924), 41.

später veröffentlichten Angaben¹⁾, welche sich auf die Adsorption von Ag^+ und CrO_4^{--} -Ionen durch frisch hergestelltes Ag_2CrO_4 beziehen. Der Höchstbetrag der Adsorption von Silberionen belief sich auf 3%, während keinerlei Adsorption bei den Chromationen zu finden war.

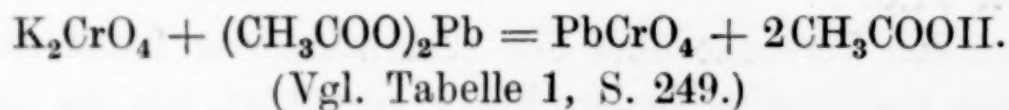
Es wurden weitere Versuche über die Adsorption von Chromationen durch Bleichromat bei seiner Bildung wie durch frisch gefälltes Material ausgeführt. Auch einige Versuche über die Adsorption von Bleichromatsol durch frischgefälltes Bleichromat sind durchgeführt worden, um die Ergebnisse mit den früheren vergleichen zu können.

Adsorption von CrO_4^{--} -Ionen durch PbCrO_4 während der Bildung

Bestimmte Mengen von Bleiacetat wurden zu steigenden Mengen Kaliumchromat, das vorher durch Wasser verdünnt war, zugesetzt, so daß immer ein Überschuß von Kaliumchromat blieb. Die zugesetzte Menge Wasser wurde so bemessen, daß nach Zugabe der Bleiacetatlösung das Endvolumen 100 cm³ betrug.

Von der nicht verbrauchten K_2CrO_4 -Lösung wurde ein Teil herausgenommen und mit einem Überschuß von FeSO_4 versetzt; den Überschuß an FeSO_4 bestimmte man mit KMnO_4 . Vor dem Zusatz des überschüssigen FeSO_4 wurde Kaliumchromat durch Schwefelsäure in Bichromat verwandelt. Bei diesen Versuchen wird PbCrO_4 in Gegenwart von überschüssigem K_2CrO_4 erzeugt, und wenn eine Adsorption des Chromations stattfände, so müßte die zurückbleibende Menge K_2CrO_4 abnehmen. Die Ergebnisse sind unten angegeben.

Bei allen hier mitgeteilten Versuchen entspricht die Konzentration des K_2CrO_4 der folgenden Reaktion:



Anstatt einer Adsorption findet hier also stets eine Zunahme der CrO_4^{--} -Ionen in der Flüssigkeit statt; dies bedeutet, daß Bleichromat im Laufe seiner Bildung in die flüssige Phase übergegangen ist. Dies kann entweder auf die lösende Wirkung von K_2CrO_4 , auf Bleichromat zurückzuführen sein oder auf die peptisierende Wirkung der CrO_4^{--} -Ionen auf das ausgefällte PbCrO_4 , genau so wie Fe^{+++} -Ionen gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peptisieren.

Bei den beschriebenen Versuchen werden bei Zusatz der ersten Tropfen der Bleiacetatlösung kleine Mengen PbCrO_4 in Gegenwart von großen Mengen CrO_4^{--} -Ionen erzeugt. Man dachte nun daran, daß

¹⁾ A. C. CHATTERJI u. N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1927), 186.

Tabelle 1

Stärke der Lösungen von K_2CrO_4 und Bleiacetat = 1,0000 n/10.

Das Endvolumen betrug jeweilig 100 cm³, von denen 25 cm³ des Filtrates zur Analyse genommen wurden.

25 cm³ $FeSO_4$ -Lösung verbrauchten 35 cm³ $KMnO_4$ -Lösung;

25 cm³ K_2CrO_4 -Lösung entsprachen 37,5 cm³ $KMnO_4$ -Lösung.

(Zur Bestimmung des Wertes der K_2CrO_4 -Lösung in bezug auf $KMnO_4$ wurde die Chromatlösung mit Ferrosulfat nach Ansäuern versetzt und der Überschuß an $FeSO_4$ mit $KMnO_4$ zurückgemessen.)

Nr.	K_2CrO_4 n/10 cm ³	H ₂ O cm ³	Blei- acetat n/10 cm ³	Gefällt $CrO_4^{''}$ nach Gew.	$KMnO_4$ verbraucht cm ³	$KMnO_4$ berechnet cm ³	Zunahme im Gehalt %
1	30	45	25	13,93	20,9	12,5	67,2
2	32	43	25	19,5	26,4	17,5	50,9
3	34	41	25	25,07	31,5	22,5	40,1
4	35	40	25	27,86	33,9	25	35,6
5	35	35	30	16,71	22,4	12,5	79,1
6	37	33	30	23,38	27,9	17,5	59,4
7	40	30	30	33,42	35,1	25	44
8	45	25	30	50,13	47,7	37,5	27,1

möglicherweise eine Adsorption des Chromations zu beobachten wäre, wenn ein frisch hergestelltes, gut ausgewaschenes Bleichromat Verwendung findet.

Bei den folgenden Versuchen wurde daher gefälltes Bleichromat (hergestellt durch Zusatz von K_2CrO_4 zu überschüssigem Bleiacetat) nach sorgfältigem Auswaschen aller Ionen verwendet. Der sehr feinteilige Niederschlag vom Bleichromat wurde in eine bestimmte Wassermenge gebracht. Von der durch tüchtiges Umschütteln gleichmäßig verteilten Suspension entnahm man je 25 cm³ mit einer Pipette. Die Niederschlagsmenge darin war bei zwei Versuchen nicht verschieden.

Wasservolumen

Gewicht von $PbCrO_4$

1. 25 cm³

0,318 g

2. 25 cm³

0,320 g

Adsorption von $CrO_4^{''}$ -Ionen durch frisch hergestelltes Bleichromat

Ausführung der Versuche: Bekannte Gewichte des sorgfältig gewaschenen, frisch hergestellten Bleichromates wurden mit bestimmten Mengen Bleichromatlösung verschiedener Konzentration gemischt. Vor dem Zusatz der Kaliumchromatlösung wurden bestimmte Mengen Wasser mit dem Bleichromat gemischt, so daß das Gesamtvolumen 100 cm³ betrug. Die überstehende Flüssigkeit filtrierte man, und bestimmte ihre Konzentration durch Zusatz von Schwefelsäure und überschüssiger Ferrosulfatlösung. Das letzte titrierte man mit einer

Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zurück. Die beobachtete Konzentration an K_2CrO_4 verglich man mit der unter Annahme fehlender Adsorption von CrO_4^{2-} berechneten Konzentration. Diese beiden Konzentrationsangaben (bezogen auf KMnO_4) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2

Konzentration der K_2CrO_4 -Lösung = $n/250$.

PbCrO_4 in 25 cm³ Wasser = 0,6158 g (Mittel von 3 Versuchen).

Endvolumen in jedem Falle = 100 cm³.

Zur Analyse wurden stets 50 cm³ des Filtrats verwendet.

25 cm³ FeSO_4 = 32,4 cm³ KMnO_4 .

30 cm³ K_2CrO_4 + 50 cm³ FeSO_4 + 2 cm³ H_2SO_4 erfordern 26,2 cm³ KMnO_4 zur Beseitigung des überschüssigen FeSO_4 , demnach 10 cm³ $n/250$ K_2CrO_4 = 12,8 cm³ KMnO_4 .

Nr.	Gefällt/ K_2CrO_4 ($n/250$) nach Vol. in cm ³	Gefällt/ CrO_4 nach Gew.	KMnO_4 berechnet in cm ³	KMnO_4 verbraucht in cm ³	Adsorption in %
1	25 : 10	265,43	6,43	6,7	—
2	25 : 20	132,71	12,87	12,25	4,8
3	25 : 30	88,48	19,3	19,0	1,6
4	25 : 40	66,36	25,73	25,2	2,1
5	25 : 50	53,09	32,15	32,7	—
6	25 : 60	44,26	38,6	38,3	0,8
7	25 : 70	39,92	45,03	44,9	0,3
8	50 : 10	530,86	6,43	6,5	—
9	50 : 20	265,42	12,87	12,95	—
10	50 : 40	132,71	25,73	25,3	1,7
11	75 : 10	796,29	6,43	6,5	—
12	75 : 20	398,15	12,87	13,0	—

Bei den Versuchen Nr. 1, 8 und 11 war nach Verdünnung die Konzentration von K_2CrO_4 $n/2500$. Selbst bei dieser verdünnten K_2CrO_4 -Lösung war keine Adsorption zu beobachten.

Die Konzentration des Kaliumchromates wurde allmählich vergrößert; die Ergebnisse dieser Versuche stehen in der folgenden Tabelle 3 (S. 251).

Betrachtet man die Ergebnisse der Tabellen 2, 3 und 4, so zeigt sich, daß die prozentige Adsorption, welche sehr gering ist, mit der Zunahme der K_2CrO_4 -Konzentration abnimmt. Dies war zu erwarten infolge der Tatsache, daß K_2CrO_4 bei hinreichender Konzentration eine Lösungswirkung auf PbCrO_4 ausübt. Bei diesen Versuchen ist die Lösungswirkung sehr gering, weil sich der einige Zeit aufbewahrte Niederschlag nur schwierig löst.

Es ist auch von Interesse, die mitgeteilten Prozentsätze der Adsorption von K_2CrO_4 -Ionen mit der Adsorption von PbCrO_4 -Sol,

Tabelle 3

Konzentration der K_2CrO_4 -Lösung = $n/50$. $PbCrO_4$ in $25\text{ cm}^3\text{ H}_2O = 0,6158\text{ g}$.Endvolumen überall 100 cm^3 , von denen je 25 cm^3 zur Analyse genommen wurden. $25\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4$ -Lösung verbrauchten $32,1\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung. $25\text{ cm}^3\text{ n/50-}K_2CrO_4$ entsprechen $81,5\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Nr.	Gefällt: K_2CrO_4 ($n/50$) nach Vol. in cm^3	Gefällt/ $CrO_4^{''}$ nach Gew.	$KMnO_4$ berechnet in cm^3	$KMnO_4$ verbraucht in cm^3	Adsorption in %
1	25 : 10	53,08	8,15	8,15	—
2	25 : 20	26,54	16,31	16,9	—
3	25 : 30	17,69	24,46	24,4	0,24
4	25 : 40	13,27	32,62	32,4	0,67
5	25 : 50	10,62	40,77	40,4	0,91
6	25 : 60	8,85	48,93	48,75	0,37
7	25 : 70	7,95	57,08	56,9	0,31
8	50 : 10	106,17	8,15	8,15	—
9	50 : 20	53,08	16,31	16,9	—
10	50 : 40	26,54	32,62	32,4	0,67
11	75 : 10	159,26	8,15	8,15	—
12	75 : 20	79,63	16,31	16,85	—

Tabelle 4

Konzentration der K_2CrO_4 -Lösung = $n/10$. $PbCrO_4$ in 25 cm^3 Wasser = $0,5404\text{ g}$.Je 25 cm^3 des Filtrats wurden zur Analyse genommen; das Endvolumen betrug 100 cm^3 . 25 cm^3 der $FeSO_4$ -Lösung verbrauchten $36,3\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung. $25\text{ cm}^3\text{ }K_2CrO_4$ -Lösung ($n/10$) entsprechen $48,6\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Nr.	Gefällt/ K_2CrO_4 ($n/10$) nach Vol. in cm^3	Gefällt/ $CrO_4^{''}$ nach Gew.	$KMnO_4$ berechnet in cm^3	$KMnO_4$ verbraucht in cm^3	Adsorption in %
1	25 : 10	9,317	4,84	4,85	—
2	25 : 20	4,66	9,72	9,75	—
3	25 : 30	3,1	14,58	14,75	—
4	25 : 40	2,33	19,44	19,5	—
5	25 : 50	1,86	24,3	24,4	—
6	25 : 60	1,55	29,16	29,3	—
7	25 : 70	1,33	34,02	34,15	—
8	50 : 10	18,63	4,86	4,95	—
9	50 : 20	9,32	9,72	9,75	—
10	50 : 40	4,66	19,44	19,6	—
11	75 : 10	28,55	4,86	4,85	—
12	75 : 20	14,27	9,72	9,75	—

welches durch Agar-Agar peptisiert ist, durch frisch hergestelltes $PbCrO_4$ zu vergleichen, wie sie in einer früheren Mitteilung¹⁾ be-

¹⁾ A. C. CHATTERJI u. N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 187.

schrieben worden ist. Beim Bleichromatsol stieg die prozentische Adsorption auf 100, bei einem $n/350,8\text{-PbCrO}_4$ -Sol, während bei einer $n/250\text{-K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung die prozentische Adsorption niemals über fünf hinausging. Ohne Zweifel wird das Sol leichter adsorbiert, und wenn die Adsorption irgend etwas mit den Liesegangringen zu tun hat, dann wird durch Gegenwart der wenig löslichen Substanz in peptisierter Form zum mindesten die Adsorption beträchtlich erhöht und nicht durch die Ionen des Kaliumchromates.

Adsorption von PbCrO_4 -Sol durch frisch hergestelltes Bleichromat

Es wurden weitere Versuche über die Adsorption von Bleichromatsol durch Bleichromatniederschläge ausgeführt. Das bei diesen Versuchen benutzte Sol wurde durch Zusatz kleiner Gelatinemengen stabilisiert. Genau dasselbe Verfahren wurde benutzt wie bei der Kaliumchromatlösung, nur mit dem Unterschied, daß man statt dieser Lösung das Bleichromatsol verwendete.

Tabelle 5

Konzentration des PbCrO_4 -Sols = $n/500$ oder $0,3232\text{ g/Liter}$.

PbCrO_4 in $25\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ = $0,3190\text{ g}$.

Konzentration der Gelatine in Liter $2,0000\text{ g}$.

Das Endvolumen betrug 100 cm^3 , und je 25 cm^3 des Filtrats wurden zur Analyse benutzt.

$25\text{ cm}^3\text{ FeSO}_4$ -Lösung verbrauchten $21,9\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung.

25 cm^3 des Sols entsprachen $10,5\text{ cm}^3\text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Nr.	Gefällt: Sol nach Vol. in cm^3	Gefällt: Sol nach Gew.	KMnO_4 berechnet in cm^3	KMnO_4 verbraucht in cm^3	Adsorption in %
1	75 : 20	147,9	2,1	1,25	40,5
2	50 : 20	98,6	2,1	1,25	40,5
3	25 : 20	49,3	2,1	1,30	38,1
4	50 : 40	49,3	4,15	2,55	38,8
5	25 : 40	24,6	4,15	2,6	37,4
6	25 : 60	16,4	6,25	3,95	37,4

Aus dieser Tabelle sieht man, daß die Adsorption des PbCrO_4 -Sols beträchtlich größer ist als die des Chromations.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse mit $n/250\text{-K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung angegeben, und um die Adsorption von Kaliumchromat mit der eines Bleichromatsols derselben Konzentration zu vergleichen, wurden auch Versuche mit einem $n/250\text{-PbCrO}_4$ -Sol, welches durch Gelatine stabilisiert war, ausgeführt.

Tabelle 6

Konzentration des PbCrO_4 -Sols = n/250 oder 0,6464 g/Liter. PbCrO_4 in $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ = 0,3190 g.

Konzentration der Gelatine im Liter = 4,0000 g.

Das Endvolumen betrug jeweils 100 cm^3 , und 25 cm^3 des Filtrats wurden zur Analyse benutzt. $25 \text{ cm}^3 \text{ FeSO}_4$ -Lösung = $20,4 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -Lösung. 25 cm^3 n/250- PbCrO_4 -Sol verbrauchten $18,1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Nr.	Gefällt: Sol nach Vol. in cm^3	Gefällt: Sol nach Gew.	KMnO_4 berechnet in cm^3	KMnO_4 verbraucht in cm^3	Adsorption in %
1	50 : 20	49,3	3,62	0,2	97,1
2	25 : 20	24,6	3,62	1,7	52,2
3	50 : 40	24,6	7,24	3,1	57,1
4	25 : 40	12,3	7,24	2,8	61,3
5	25 : 60	8,15	10,86	4,7	56,7

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen aus Tabelle 2, wo die Adsorption des Kaliumchromates niemals über 4,8% hinausging, wenn Niederschlag/ CrO_4^{--} 132,71 betrug, während die Adsorption des Bleichromatsols viel größer als die des Kaliumchromates der äquivalenten Konzentration ist.

Als nächster Punkt war der Einfluß eines zunehmenden Gelatinegehaltes auf das Sol zu untersuchen. Es wurde demnach bei den folgenden Versuchen die Konzentration der Gelatine verdoppelt, während die des Bleichromates konstant blieb. Man sieht, daß der Adsorptionsgrad beträchtlich abnimmt, wenn die Menge der Gelatine steigt, indem eine größere Schutzwirkung ausgeübt wird.

Tabelle 7

Konzentration des Bleichromatsols = n/250 oder 0,6464 g/Liter.

Gewicht des PbCrO_4 -Niederschlags in $25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ = 0,5422 g.

Konzentration der Gelatine im Liter = 8,0000 g.

Das Endvolumen betrug 100 cm^3 , und zur Analyse wurden 50 cm^3 Filtrat verwendet. $25 \text{ cm}^3 \text{ FeSO}_4$ -Lösung verbrauchten $49,8 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -Lösung. $50 \text{ cm}^3 \text{ PbCrO}_4$ -Sol entsprachen $22,1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -Lösung.

Nr.	Gefällt: Sol nach Vol. in cm^3	Gefällt: Sol nach Gew.	KMnO_4 berechnet in cm^3	KMnO_4 verbraucht in cm^3	Adsorption in %
1	75 : 10	251,64	2,21	0,6	72,9
2	75 : 20	125,82	4,42	2,5	43,4
3	25 : 10	83,88	2,21	1,6	28,1
4	50 : 20	83,88	4,42	3,3	25,1
5	50 : 40	41,94	8,84	6,9	21,9
6	25 : 20	41,94	4,42	3,7	16,1
7	25 : 40	20,97	8,84	8,1	8,4
8	25 : 60	13,98	13,26	12,9	2,7
9	25 : 70	11,98	15,47	15,7	0,4

Die prozentische Adsorption fällt beträchtlich mit der Abnahme des Wertes Niederschlag: Sol nach Gewicht. Mit einer Zunahme der Gelatinekonzentration nimmt die Adsorption des Sols unter fast denselben Bedingungen beträchtlich ab. Dies mag zurückzuführen sein auf die größere Stabilität des Sols infolge der Konzentrationszunahme der Gelatine. Bei kleineren Werten von Niederschlag/Sol nach Gewicht nimmt der Adsorptionsgrad sehr stark ab, wenn Bleichromatsol durch 0,8%-Gelatine stabilisiert wird, infolge der erhöhten Schutzwirkung. Hierdurch kann die Schwierigkeit zur Herstellung von Bleichromatringsen in Gelatine, besonders wenn die Konzentration der Gelatine im Gel beträchtlich größer ist als 0,8%, erklärt werden.

BRADFORD hat ganz neuerdings¹⁾ darauf hingewiesen, daß viele Tatsachen²⁾ für das Adsorptionsvermögen der Niederschläge sprechen. Er hat unserer Feststellung entgegengehalten, daß er nur die Adsorption des Gelösten in der Gellösung bei der Erklärung der Bildung von Liesegangringen berücksichtigte; jetzt gibt er an, daß seine Theorie auch die Adsorption von Ag_2CrO_4 oder irgendeiner anderen Reaktionskomponente einschließt. Im Hinblick auf unsere Ansicht, daß Liesegangringe gebildet werden durch Koagulation eines peptisierten Sols und daß die koagulierte Masse ein Sol desselben Stoffes aus der benachbarten Gegend adsorbiert und koaguliert, bemerkt er: „Man sieht, daß dies lediglich eine Wiederaufnahme meiner Theorie im engeren Sinne ist, um einen Sonderfall zu erklären. Der wesentliche Punkt ist die Adsorption des einen oder anderen Reaktionsteilnehmers, wie DHAR und CHATTERJI zuzugeben scheinen.“

Zunächst können wir nicht anerkennen, daß die Adsorption irgendeines der Reaktionsteilnehmer eine gleich wichtige Rolle bei der Bildung der Liesegangringe spielt. Aus einer Durchsicht der Ergebnisse dieser Arbeit ist klar zu erkennen, daß die Adsorption von CrO_4^{2-} durch PbCrO_4 sowohl während dessen Bildung wie auch am fertigen, gut ausgewaschenen Präparat nicht hinreicht, um die freien Räume bei der Bildung der Liesegangringe zu erklären; während beim Bleichromatsol die adsorbierte prozentige Menge stark anwächst. Wenn daher die Adsorption für die Erzeugung der klaren Räume maßgebend wäre, dann ist es die Adsorption der wenig löslichen

¹⁾ S. C. BRADFORD, l. c. 48 (1929), 80.

²⁾ WEISER, Colloid Chemistry (Alexander 1926) 1, 600.

Substanz im peptisierten Zustand und nicht die der gelösten reagierenden Stoffe in Ionenform, die die klaren Räume hervorbringen.

Die Existenz des wenig löslichen Stoffes in kolloider Form ist auch schon in einer früheren Mitteilung¹⁾ durch das elektrische Leitvermögen, die Messung elektromotorischer Kräfte und Diffusionsversuche nachgewiesen worden, und auch hier ersieht man, daß für den Fall, wo man den wenig löslichen Stoff im Kolloidzustand annimmt, die adsorbierte Menge leicht die Bildung der klaren Räume erklären kann. Wir möchten also annehmen, daß unsere Ansicht mit den Versuchsergebnissen in besserer Übereinstimmung ist, als die Annahmen von BRADFORD.

Weitere Untersuchungen über die Adsorption werden in diesem Laboratorium ausgeführt in der Absicht, auch andere Niederschläge die Liesegangringe liefern, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen; die Ergebnisse sollen später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung

1. Es findet keine Adsorption von CrO_4^{--} durch PbCrO_4 während dessen Bildung statt; ein Teil des ausgefällten Bleichromates geht in die flüssige Phase über, entweder wegen der lösenden oder der peptisierenden Wirkung der CrO_4^{--} -Ionen.

2. Die Adsorption von CrO_4^{--} durch frisch hergestelltes, gut gewaschenes PbCrO_4 überschreitet nicht 5% unter den hier benutzten Versuchsbedingungen. Die adsorbierte Menge CrO_4^{--} -Ionen nimmt mit Zunahme der K_2CrO_4 -Konzentration ab.

3. Im Vergleich mit den beiden behandelten Fällen ist die Adsorption von PbCrO_4 -Sol durch frisch hergestelltes, gut gewaschenes PbCrO_4 beträchtlich größer.

4. Bei dem durch Gelatine stabilisierten PbCrO_4 -Sol ändert sich die Adsorption mit der Konzentration der benutzten Gelatine. Es ist beobachtet worden, daß bei Zunahme der Gelatinekonzentration die Adsorption abnimmt. Bei hinreichender Konzentration der Gelatine kann die Adsorption auf 0 zurückgehen, woraus sich die Schwierigkeit erklärt, PbCrO_4 -Ringe in Gelatinegelen herzustellen, deren Konzentration größer ist, als die zur Verminderung der Adsorption auf 0.

¹⁾ A. C. CHATTERJI u. J. M. DHAR, Journ. Ind. Soc. 7 (1930), 177.

5. Wenn die Adsorption maßgebend ist für die Erzeugung der klaren Räume in den Liesegangringen, dann ist es die Adsorption der wenig löslichen Substanz im peptisierten Zustand, die die Wirkung ausübt und nicht die Adsorption irgendeines Ions der Reaktionsteilnehmer, wie von BRADFORD vermutet wurde.

Zum Schluß möchten wir Herrn Professor P. S. MACMAHON danken für die Bewilligung von Mitteln zur Ausführung dieser Untersuchungen.

Lucknow, University, Physical Chemistry Laboratory, 25. September 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1930.

Über die Herstellung und Untersuchung von Titanweiß

Von PAUL ASKENASY und KURT HEISE

Mit 4 Figuren im Text

A. Einleitung

Alle heute praktisch ausgeführten Verfahren zur Herstellung von Titanweiß benutzen zum Aufschluß des Erzes Schwefelsäure mit oder ohne Zusätze. Einige Verfahren unterziehen das Erz einer reduzierenden Vorbehandlung.

Beim norwegischen Prozeß der Titan Co. A.S., nach welchem heute in Norwegen, den Vereinigten Staaten und in Europa meist gearbeitet wird, wird Ilmenit nach seiner Aufbereitung durch Kugelmühlen feinst gemahlen (200 Maschensieb) und dann mit geringem Überschuß von Schwefelsäure (60° Bé) auf 200° C bis zur pastenförmigen Konsistenz erhitzt. Nach dem Erkalten entsteht ein harter Kuchen von Sulfaten des Titans und des Eisens. Dieser wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit abdekantiert, in mit Blei gefütterten Vakuumverdampfern bis auf 150 g TiO_2 /l konzentriert und hierauf alle vorhandenen Eisendreisalz zu Eisenzeisalzen reduziert. Man reduziert vorteilhaft so weit, bis eine geringe Menge von Titanreisalz entsteht. In diese Lösung wird dann Blancfixe eingetragen und das Titan durch Erhitzen bis dicht unter den Siedepunkt auf diesem hydrolytisch niedergeschlagen. Geringer Säureüberschuß und Mischung der zu hydrolysierenden Lösung mit bereits hydrolysierter verbessern die Ausbeute. Man filtriert, wäscht bis zur Eisenfreiheit, neutralisiert mit BaCO_3 , kalziniert bei 900° C und mahlt auf Walzenmühlen mit Windsichtung. Das durch geringen Eisengehalt bedingte Gelbwerden der Pigmente beim Glühen suchte man durch Phosphatzusatz zu beseitigen, doch ist man wieder davon abgekommen.

Eine Übersicht über die übrigen Verfahren wird in der demnächst erscheinenden Monographie erfolgen.

B. Versuchsergebnisse**1. Analysenmethoden**

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Versuche wurde ein norwegischer Ilmenit verwendet. Die Analyse desselben wurde nach WADDEL¹⁾ und THORNTON²⁾ vorgenommen.

Diese Methode gestattet die Ausführung der Analyse in kurzer Zeit und liefert exakte Resultate. Die Bestimmung des CaO und MgO geschah nach bekannter Methode durch Fällung als Oxalat bzw. MgNH_4 -Phosphat.

Ergebnis der Ilmenitanalyse:

		0,2% H_2O	
15,7% Gangart	{	11,2% SiO_2	
		4,5% Fe_2O_3	
		40,9% TiO_2	
43,1% Fe_2O_3	{	36,8% FeO	} FeTiO_3
		2,2% Fe_2O_3	
		2,7% CaO	
		1,6% MgO	
		100,1%	

Auch die später erhaltenen Lösungen und festen Produkte mit über 1% Fe_2O_3 wurden nach dieser Methode untersucht. Die Sulfatbestimmung in den aus Metatitansäure und basischem Titansulfat bestehenden Gemischen geschah durch Schmelzen mit Sodapottasche im Nickeltiegel, Auskochen mit Wasser, Filtrieren, Fällen und Wägen als BaSO_4 . Zur quantitativen Ermittlung geringer Fe_2O_3 -Mengen in den erhaltenen Pigmenten wurde die allgemein zur Bestimmung von Eisenspuren in einer Substanz geeignete kolorimetrische Methode spezialisiert:

Hiernach schließt man ungefähr 0,1 g mit eisenfreiem Bisulfat auf, löst unter Einleiten von Luft in Wasser, das auf 200 cm³ 2 cm³ H_2SO_4 und 2 cm³ 30%ige HNO_3 enthält, füllt im Kölbchen auf 200 cm³ auf und verwendet hiervon 5 cm³ zur Bestimmung. Diese 5 cm³ werden in 25 cm³ Meßröhrchen mit 5 cm³ 10%iger KCNS-Lösung versetzt und mit 10 cm³ eines Gemisches von fünf Teilen Amylalkohol + ein Teil Äther ausgeschüttelt. Die Vergleichslösung in einem zweiten Röhrchen enthält 5 cm³ H_2O , 5 cm³ 10%ige KCNS-Lösung und 10 cm³ des Ätheralkoholgemisches. In dieses zweite Röhrchen läßt man aus einer in 0,2 cm³ geteilten Pipette eine Eisenlösung, die so eingestellt ist, daß 1 cm³ 0,00001 g Eisen entspricht, so lange zufließen, bis nach jeweiligem Schütteln der Farbton in beiden Röhrchen der gleiche ist.

Nach JAPHÉ³⁾ ist ein Äther–Amylalkoholgemisch reinem Äther vorzuziehen. Bei nicht titanhaltiger Substanz trifft das auch zu. Da-

¹⁾ WADDEL, C. 91, II (1920), 63.

²⁾ THORNTON, Titanium, Am. Chem. Soc. Mon. Ser. 33 (1927).

³⁾ JAPHÉ, Taylorstud., Sprechsaal 58 (1925), 28.

gegen haben die Versuche der Verfasser gezeigt, daß dieses Gemisch für die Eisenbestimmung in TiO_2 -Pigmenten nicht verwendbar ist, da das Titan mit Rhodanwasserstoffsäure Rhodantitanverbindungen bildet¹⁾, die sich, wie die Versuche ergaben, in Amylalkohol mit intensiv gelber Farbe lösen, so daß die rote der geringen Eisenmengen vollständig verdeckt wird. Folgende Untersuchungen wurden von uns angestellt, die zu einer brauchbaren kolorimetrischen Eisenbestimmungsmethode in Titanpigmenten führten:

Tabelle 1

Nr.	Komponenten im Röhrchen	Resultierende Farbe	
		Wasser	Äth. od. Alk.
1	Ti-Sulfatlösung + Säure + Fe-Spuren + KCSN	rosa	—
2	wie 1 + Äther-Amylalkohol	farblos	goldgelb
3	wie 1 + Amylalkohol	„	goldgelb
4	TiCl_4 + KCNS	„	—
5	wie 4 + Äther-Amylalkohol	„	grüngelb
6	wie 5 + Säure	„	goldgelb
7	wie 2, aber eisenfrei	„	goldgelb
8	wie 7 + Äther, ohne Amylalkohol (Spuren von Äthylalkohol im Äther)	„	farblos, wird allmählich hellgelb
9	wie 8, Alkohols Spuren beseitigt	„	farblos
10	Ti-Sulfatlösung + Säure + Fe-Spuren + KCNS + Äther (alkoholfrei)	„	rosa
11	TiCl_3 -Lösung + KCNS	violett	—
12	wie 11 + Äther-Amylalkohol	farblos	gelb

Nach ROSENHEIM und KOHN (l. c.) bildet sich aus Rhodansäure und Titanhydrat Titanylrhodanid, $\text{TiO}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das mit KCNS-Lösung Kaliumtitanantetrarhodanid, $\text{K}_2\text{TiO}(\text{CNS})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liefert. Diese in festem Zustand rot, in Lösung gelbgefärbte Verbindung zersetzt sich nach einigem Stehen unter Abscheidung von Titansäurehydrat. Diese Beobachtung konnte vom Verfasser bestätigt werden. Wie die Versuche 2, 3 und 6 zeigen, ist die Verbindung mit Amylalkohol ausschüttelbar, wobei dieser eine intensiv goldgelbe, längere Zeit beständige Färbung annimmt. — Es ist möglich, daß die zugrunde liegende Tetrarhodantitansäure, $\text{H}_2\text{TiO}(\text{CNS})_4$ (ein Analogon der Tetrachlorplatinsäure, H_2PtOCl_4) mit dem Amylalkohol eine Esterbildung eingeht. — Die Verbindungen des dreiwertigen Titans geben mit KCNS violett Kaliumtitanorhodanid $\text{K}_3\text{Ti}(\text{CNS})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Versuch 11), das sich in Amylalkohol ebenfalls mit gelber Farbe löst (Versuch 12).

¹⁾ ROSENHEIM u. COHN, Z. anorg. Chem. 28 (1901), 167.

Versuch 8 zeigt, daß bei Verwendung des gebräuchlichen, Spuren von Alkohol enthaltenen Äthers, dieser schwache Gelbfärbung annimmt, eine Erscheinung, die bei reinem, alkoholfreiem Äther nicht auftritt. Ein solcher nimmt lediglich etwaige, durch $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ -Bildung bedingte Rosafärbung an (Versuch 10). Hieraus ergibt sich, daß bei kolorimetrischen Eisenbestimmungen in Titanpigmenten das Ausschütteln nur mit reinem, alkoholfreiem Äther vorgenommen werden darf. Diese Methode führte dann zu brauchbaren Ergebnissen.

2. Günstigste Aufschlußbedingungen

Wie erwähnt (S. 257), verwendet die Technik zum Aufschluß des Ilmenits meist Schwefelsäure. Im folgenden wurden die günstigsten Aufschlußbedingungen systematisch untersucht. Zugrunde gelegt wurde hierbei die auf Seite 258 angegebene Analyse des Ilmenits. Hiernach enthält dieses Erz 24% Titan und 33% Eisen. Beim Aufschluß bilden sich Gemische von Titan- und Titanylsulfaten verschiedener Zusammensetzung, sowie Ferro- und Ferrisulfat. Rechnet man mit der Bildung von $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, so würde man theoretisch 1,64 kg H_2SO_4 /kg Ilmenit brauchen, das sind 175 kg 93,8%ige Schwefelsäure pro 100 kg Ilmenit.

Es wurde zunächst versucht, Ilmenit dadurch aufzuschließen, daß man das feingepulverte und durch ein Sieb mit 400 Maschen pro Quadratcentimeter gegebene Erz mit einem geringen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure vermengte und diesen Brei in einer Porzellanschale, über die ein Trichter gestülpt wurde, auf dem Sandbade erhitzte. Die Schwefelsäure hatte einen Gehalt von 93,8% H_2SO_4 . Nach stattgehabter Reaktion hinterblieb ein harter Kuchen, der bei Anwendung von 10 g Ilmenit und 20 g konzentrierter Schwefelsäure durchschnittlich 18,5 g wog. Dieser wurde gemahlen und in der Kälte mit Wasser extrahiert. Hierbei gingen die normalen Sulfate in Lösung, während Gangart, unaufgeschlossenes und basische Titansulfate im Rückstand blieben.

Tabelle 2
Angewandt: 10 g Ilmenit + 20 g H_2SO_4 (93,8%ig)

Nr.	Reakt.-Dauer Std.	Temp. ° C	Es gingen in Lösung			
			g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \%$		g $\text{TiO}_2 = \%$	
13	24	180	1,31	30,4	0,46	11,3
14	6	220	1,75	40,7	0,98	23,9
15	18	220	2,43	56,4	1,27	31,1
16	30	220	2,91	67,5	1,56	38,1
17	42	280	3,37	78,2	1,79	43,8

Die Prozentzahlen beziehen sich auf den Fe_2O_3 - bzw. TiO_2 -Gehalt im Ilmenit. Hierbei wurde von 4,31 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 100\%$ Fe_2O_3 und 4,09 g $\text{TiO}_2 = 100\%$ TiO_2 ausgegangen. Man sieht, daß in allen Fällen das Eisen leichter in Lösung zu bringen ist, als die Titansäure. In der Tat zeigte der Rückstand im getrockneten Zustand neben unaufgeschlossenem Material und Gangart Vorhandensein von weißem, wasserlöslichem, basischem Titansulfat. Primär wurde dabei beim Erhitzen des Erzes mit der konzentrierten Säure Titanylsulfat, $\text{O} = \text{Ti} = \text{SO}_4$, gebildet, das beim Zugeben von Wasser zu basischem Titansulfat hydrolysiert wurde.

Die folgenden Versuche sollen diese Beobachtung weiterhin klären.

Versuch 18: Angewandt: 10 g Ilmenit + 30 g H_2SO_4 (93,8%ig) + 5,2 g $\text{H}_2\text{O} = 35,2$ g H_2SO_4 von 80%. Reaktionsdauer: 12 Stunden. Temperatur: 207° (Siedepunkt). Es gingen in Lösung 3,21 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 74,4\%$ und 1,52 g $\text{TiO}_2 = 37,2\%$ des im Ilmenit enthaltenen Fe_2O_3 bzw. TiO_2 . Auch in diesem Fall ging also etwa doppelt soviel Eisen wie Titan in Lösung. Der hydrolytisch ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser abgeschlämmt, getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab: 12,9% Gangart, 8,8% Fe_2O_3 , 37,1% TiO_2 , 30,7% SO_3 , bleiben 10,5% H_2O . Sieht man von der beim Abschlämmen mitgerissenen Gangart und dem adsorbierten Eisenoxyd ab, so würde das basische Titansulfat folgende Analyse haben: 47,4% TiO_2 , 39,2% SO_3 , 13,4% H_2O . Indessen ist zu berücksichtigen, daß das Fe_2O_3 ebenfalls an SO_3 und H_2O gebunden ist. Der SO_3 -Gehalt des basischen Titansulfats ist hier also $< 39,2\%$.

Weiterhin sollte vor allem der Einfluß der Konzentration, ferner der der Temperatur und der Einwirkungsdauer der Schwefelsäure auf den Aufschluß des Ilmenits untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden je 10 g Ilmenit in Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler mit so viel Schwefelsäure als 30 g 93,8%iger Schwefelsäure entspricht, erhitzt. Diesmal wurde also fast das doppelte Quantum der theoretisch erforderlichen H_2SO_4 -Menge angewandt. Nach der Einwirkung wurden die Flüssigkeiten übereinstimmend auf ein Volumen von 100 cm³ mit Wasser aufgefüllt und das Reaktionsprodukt bei Zimmertemperatur unter Rühren 6 Stunden lang ausgelaugt. Die so erhaltene Masse ließ sich leicht in die drei Schichten: Gangart und Unaufgeschlossenes, wasserunlösliches Titansalz, Lösung, trennen. Daraufhin wurden Analysen dieser Produkte durchgeführt und die Verteilung des Titandioxyds sowie die des Fe_2O_3 zwischen diesen drei Bestandteilen festgestellt. Die Ergebnisse sind aus den Tabellen 3—15 ersichtlich.

a) Angewandt: 10 g Ilmenit + Schwefelsäuremenge, die 30 g 93,8%iger Schwefelsäure entspricht. Einwirkungsdauer: je 12 Stunden. Temperatur: je 140° C.

Tabelle 3

Nr.	Flüssigkeits- menge g	Konz. d. Schwefel- säure %	Es gingen in Lösg.		Wasserunlös. Ti-Salz g	Gangart + Unaufgeschl. g
			Fe ₂ O ₃ g	TiO ₂ g		
19	30,0	93,8	1,03	0,98	0,52	6,78
20	35,2	80,0	1,9	1,28	1,27	5,95
21	37,5	75,0	2,3	1,35	1,45	5,13
22	40,2	70,0	2,85	1,39	1,74	4,44

Analyse des wasserunlöslichen Titansalzes

Hierzu wurden ungefähr 0,1 g der getrockneten Substanz aufgeschlossen und, wie auf S. 261 angegeben, auf Fe₂O₃-, TiO₂- und SO₃-Gehalt untersucht (vgl. auch Versuch 18).

Tabelle 4

Zu Nr.	% SO ₃	% Fe ₂ O ₃	% TiO ₂	% H ₂ O
19	16,4	33,9	45,0	4,7
20	31,2	12,1	49,8	6,9
21	28,8	12,5	51,5	7,2
22	18,2	13,4	60,2	8,2

Demnach verteilen sich Fe₂O₃ und TiO₂ nach stattgehabtem Aufschluß folgendermaßen:

Tabelle 5
TiO₂-Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Unauf- geschlossenen ¹⁾		Summe	
	g	%	g	%	g	%	g	%
19	0,98	23,9	0,23	5,6	2,88	70,5	4,09	100
20	1,28	31,3	0,63	15,4	2,21	53,3	4,09	100
21	1,35	33,1	0,75	18,3	1,99	48,6	4,09	100
22	1,39	34,0	1,05	25,8	1,65	40,2	4,09	100

Tabelle 6
Fe₂O₃-Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Unauf- geschlossenen ¹⁾		Summe	
	g	%	g	%	g	%	g	%
19	1,03	23,9	0,17	3,9	3,11	72,2	4,31	100
20	1,9	44,2	0,15	3,7	2,26	52,1	4,31	100
21	2,3	53,4	0,18	4,1	1,83	42,5	4,31	100
22	2,85	66,3	0,23	5,2	1,23	28,5	4,31	100

¹⁾ Aus der Differenz von 4,09 = 100 bzw. 4,31 = 100.

b) Angewandt: 10 g Ilmenit + Schwefelsäure, entsprechend 30 g H_2SO_4 von 93,8%. Erhitzungsdauer: Je 12 Stunden. Temperatur: Je 130° C (Sdp. der 55%igen H_2SO_4).

Tabelle 7

Nr.	Flüssigkeits- menge g	Konz. d. Schwefel- säure %	Es gingen in Lsg.		Wasserunlös- Ti-Salz g	Gangart + Unaufgeschl. g
			Fe_2O_3 g	TiO_2 g		
23	43,3	65,0	3,16	0,96	2,28	3,40
24	46,8	60,0	3,77	1,16	2,18	2,40
25	51,1	55,0	4,06	1,44	2,73	1,9

Analyse des hydrolytisch ausgefallenen, wasserunlöslichen Titansalzes

Tabelle 8

(Diesmal getrocknet bei 110° C.)

Zu Nr.	% SO_3	% Fe_2O_3	% TiO_2
23	3,78	7,1	88,6
24	3,9	7,3	90,0
25	4,2	7,4	88,6

Tabelle 9

TiO_2 -Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Unauf- geschlossenen		Summe	
	g	%	g	%	g	%	g	%
23	0,96	23,5	2,10	51,4	1,03	25,1	4,09	100
24	1,16	28,4	2,42	59,3	0,51	12,3	4,09	100
25	1,44	35,2	2,42	59,3	0,23	5,5	4,09	100

Tabelle 10

Fe_2O_3 -Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Unauf- geschlossenen		Summe	
	g	%	g	%	g	%	g	%
23	3,16	73,4	0,16	3,7	1,0	23,2	4,31	100
24	3,77	87,4	0,16	3,7	0,38	8,9	4,31	100
25	4,06	94,2	0,11	2,5	0,14	3,3	4,31	100

c) Angewandt: 10 g Ilmenit + Schwefelsäure, entsprechend 30 g H_2SO_4 (93,8%ig). Erhitzungsdauer: Je 12 Stunden. Temperatur: Je 105° C (Sdp. 20%iger H_2SO_4).

Tabelle 11

Nr.	Flüssigkeits- menge g	Konz. d. Schwefelsäure %	Es gingen in Lösung Fe_2O_3 g	Lösung TiO_2 g	Rückstand g
26	56,2	50	2,43	0,97	5,5
27	70,3	40	2,45	0,65	6,5
28	93,8	30	1,74	0,40	7,3
29	140,5	20	1,39	0,21	7,8

Analyse der hydrolytisch ausgefallenen Produkte

Tabelle 12

Zu Nr.	% SO_3	% Fe_2O_3	% TiO_2	% H_2O
28	7,9	14,2	68,4	9,5
29	11,4	19,6	60,0	8,5

Die Tabellen 4 und 12 zeigen, daß das hydrolytisch ausgefallene wasserunlösliche Titansalz ein Gemisch von in verschiedenen Molekülgrößen auftretenden, basischen Sulfaten und von Metatitansäure darstellt. Der Eisengehalt der Produkte rührt von der leichten Hydrolysierbarkeit der Eisendreisalze her. Zum Vergleich seien die theoretischen Werte einiger solcher Titanverbindungen angeführt:

Tabelle 13

Titanverbindung	% TiO_2	% SO_3	% H_2O
$\text{O} = \text{Ti} = \text{SO}_4 \dots$	50	50	—
$(\text{OH})_2 = \text{Ti} = \text{SO}_4 \dots$	45	45	10
$(\text{OH})_2 = \text{Ti} = \text{O} \dots$	82	—	18
$(\text{OH})_3 = \text{Ti} = \text{SO}_4 - \text{H} \dots$	40,8	40,8	18,4
$10(\text{OH})_2 = \text{Ti} = \text{O} \cdot \text{SO}_3 \dots$	75,47	7,55	16,98 ¹⁾

Nicht immer ließ sich das schon während des Aufschlusses hydrolytisch ausgefallene, wasserunlösliche Titansalz quantitativ abschlämmen. Doch ist die mit diesem Produkt ausgefallene TiO_2 -Menge folgendermaßen berechenbar:

Beispiel zu Versuch 26: Fe_2O_3 und TiO_2 sind im Ilmenit im Gewichtsverhältnis 4,31:4,09 vorhanden. In Lösung gingen 2,43 g Fe_2O_3 , aber nur 0,97 g TiO_2 . Also müssen $2,43 \cdot \frac{4,09}{4,31} - 0,97 = 1,33$ g TiO_2 im hydrolytisch Ausgefallenen sein. Hiernach würde man zu folgender Titanverteilung kommen:

¹⁾ VILLA, La Techn. moderne 21 (1929), 397.

Tabelle 14
TiO₂-Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Un- aufgeschlossenen		Summe	
	in g	in ‰	in g	in ‰	in g	in ‰	in g	in ‰
26	0,97	23,7	1,33	32,5	1,79	43,8	4,09	100
27	0,65	15,9	1,67	40,8	1,77	43,3	4,09	100
28	0,40	9,8	1,25	30,6	2,44	59,6	4,09	100
29	0,21	5,1	1,11	27,1	2,77	67,8	4,09	100

Figur 1 veranschaulicht die in der Tabellen 5, 6, 9, 10, 13 enthaltenen Ergebnisse:

Fe₂O₃ und TiO₂-Verteilung nach 12stündiger Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration

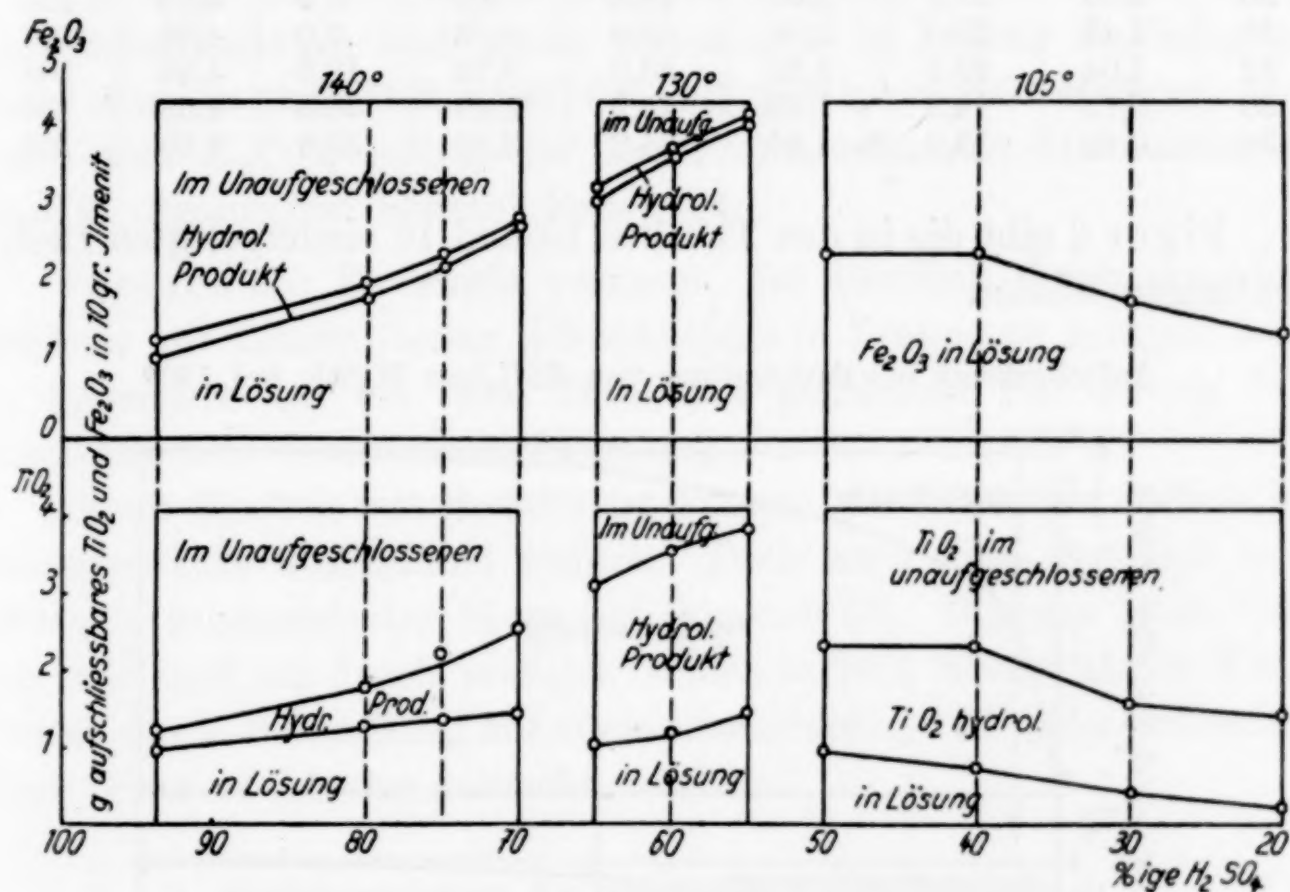


Fig. 1

Weiterhin zeigen die Ergebnisse, daß das Erz unter den beschriebenen Bedingungen mit 55%iger Schwefelsäure am weitestgehenden aufgeschlossen wurde. Folgende Versuche sollen die Aufschlußzeit bei Anwendung einer Säure dieser Konzentration ermitteln:

Ermittlung der Aufschlußzeit

Angewandt: 10 g Ilmenit + 51,1 g 55%iger Schwefelsäure. Temperatur: Je 130° C (Sdp.).

Tabelle 15

Nr.	Zeit in Stdn.	Es gingen in Lösung		Rückstand in g
		g Fe_2O_3	g TiO_2	
30	12	4,35	2,09	4,2
31	6	4,22	1,43	3,5
32	3	3,51	1,04	3,8
33	1	2,74	0,75	6,3
34	$\frac{1}{2}$	2,00	0,49	6,6

Tabelle 16
 TiO_2 -Verteilung

Zu Nr.	In Lösung		Im unlöslichen Ti-Salz		Im Un- aufgeschlossenen		Summe	
	in g	in %	in g	in %	in g	in %	in g	in %
30	2,09	51,2	2,00	48,8	0,0	0,0	4,09	100
31	1,43	35,0	2,58	63,0	0,08	2,0	4,09	100
32	1,04	25,4	2,29	56,0	0,76	18,6	4,09	100
33	0,75	18,3	1,85	45,2	1,49	36,5	4,09	100
34	0,49	12,0	1,40	34,2	2,20	53,8	4,09	100

Figur 2 gibt die in den Tabellen 15 und 16 niedergelegten Beobachtungen wieder.

Aufschlußzeit bei Anwendung von 55%iger H_2SO_4 bei 130°

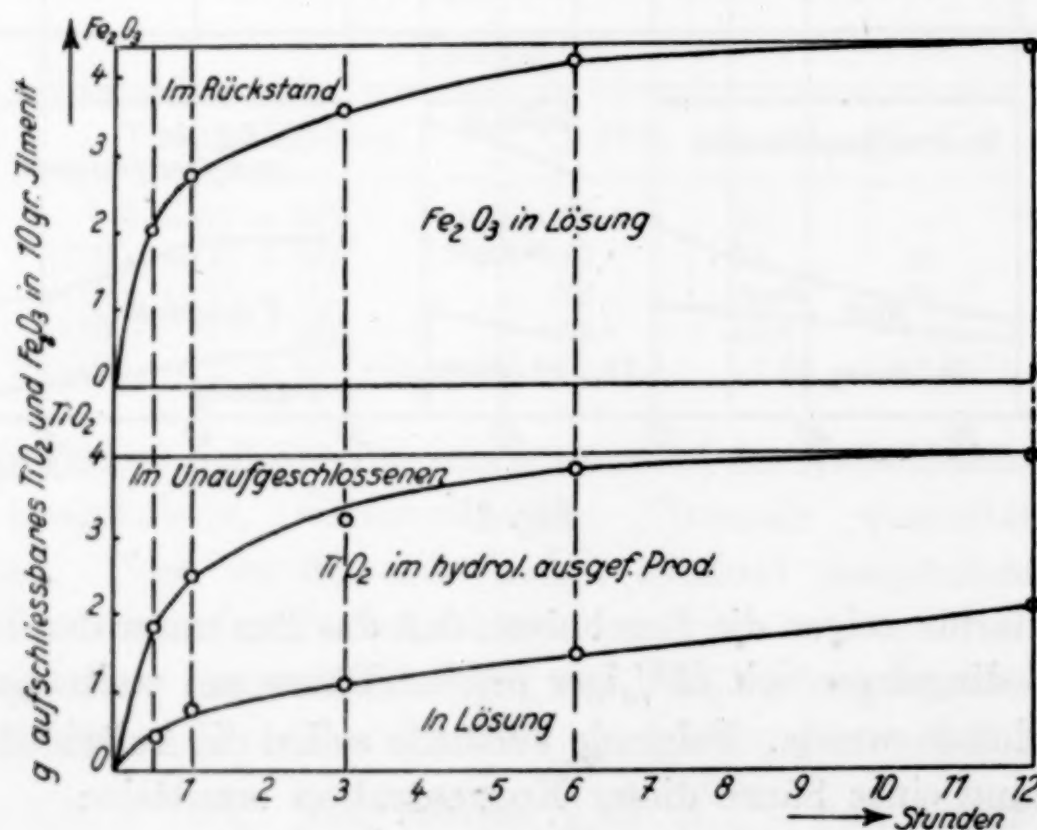


Fig. 2

Es läßt sich nunmehr der Schluß ziehen, daß es möglich sein muß, den Hauptteil des Eisens aus dem Ilmenit durch verdünnte Schwefel-

säure ausziehen und dabei möglichst alles Titan als Gemisch von basischen Sulfaten und von Metatitansäure niederschlagen. Dieses gelingt durch Anwendung erhöhter Temperatur, da dadurch das Gleichgewicht im Sinne der Hydrolyse verschoben wird. Zur Vermeidung der hydrolytischen Eisenabscheidung kann man während des Aufschlusses ein Reduktionsmittel zusetzen, da ja die Eisenzweisalze nicht der Hydrolyse unterworfen sind. Nach D. R. P. 490 600 kann bei Verwendung von so viel Titandreisalz als Reduktionsmittel, wie zur Überführung des im Erz vorhandenen dreiwertigen Eisens in die Zweistufe nötig ist und beim Arbeiten mit einer 20%igen Schwefelsäure im Schüttelautoklaven bei 180° der Eisengehalt des den Rückstand bildenden „Titankonzentrates“ innerhalb 5 Stunden von 40% auf 3—4% verringert werden.

Um nun das aus einem Gemisch von basischen Titansulfaten und Metatitansäure bestehende Konzentrat in Lösung zu bringen, kann man es nach D. R. P. 497 626 mit Alkali bei 200° erhitzen, wodurch sich K_2TiO_3 bildet, das leicht in verdünnten Mineralsäuren (und in organischen Säuren) löslich ist.

Versuch 35: Es wurde versucht, das Gemisch durch erneutes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung zu bringen, was im Gegensatz zu der von THORNTON gegebenen Darstellung des amerikanischen Prozesses nicht gelang.

Durch Kochen mit Sodalösung können die basischen Sulfate in Metatitansäure übergeführt werden. Doch auch diese löst sich nur schwer in konzentrierter Säure auf (Versuch 36). Dagegen kann, wie sich bald fand, ein durch mäßiges Glühen in TiO_2 übergeführtes Konzentrat durch Behandlung mit etwas überschüssiger 80%iger Schwefelsäure leicht in Lösung gebracht werden.

3. Weiterverarbeitung der eisenhaltigen Titansulfatlösungen

Die Hydrolysierbedingungen

Die Technik verwendet zur Hydrolyse eine Lösung, die 100—130 g TiO_2 pro Liter enthält. Da auch die Eisendreisalze der Hydrolyse unterliegen, muß man vorher alles Eisen in die zweiwertige Form überführen. Bei unseren Versuchen geschah dies meist durch Eisenpulver. Die Reduktion wurde so weit getrieben, bis gerade alles Eisendreisalz verschwunden war (Prüfung mit Ammonrhodanid). Eine Reduktion des Titans zum Dreisalz darf nur in Spuren statthaben, da die farbtechnischen Eigenschaften einer aus einer stark titandrei-

sulfathaltigen Lösung abgeschiedenen Titansäure stark beeinträchtigt werden.¹⁾ Die Konzentrierung solcher Lösungen geschah im Vakuumverdampfer bei Temperaturen nicht über 50° C, um vorzeitige Hydrolyse zu vermeiden. Durch anschließendes Abkühlen einer solchen Lösung auf unter +5° C konnte schon ein Teil des Eisens als $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ abgeschieden werden.²⁾

Die Hydrolyse einer solchen, immer noch stark eisenhaltigen Lösung geschah unter Rühren und Erhitzen 6 Stunden lang auf Temperaturen von 90—100° C. War das Eisen nicht reduziert worden, so fiel der Niederschlag bereits in der Lösung stark gelb aus und wurde beim Erhitzen braun infolge der Fe_2O_3 -Bildung. Auch die in den Tabellen 4, 8, 12 wiedergegebenen Analysen zeigen, daß die in Lösung befindlichen Eisendreisalze hydrolytisch zusammen mit der Titansäure ausfallen.

Aber auch bei sorgfältiger Reduktion zum Eisenzeisulfat zeigte die Metatitansäure nach dem Glühen Gelbfärbung. Die Ausbeuten sowohl als auch die farbtechnischen Eigenschaften der Pigmente sind eine Funktion der Temperatur, der Konzentration und vor allem des Gehalts an freier Schwefelsäure. — Der Theorie gemäß sinkt die Hydrolysierfähigkeit des Titansalzes und damit die Ausbeute mit dem H_2SO_4 -Gehalt der Lösung. Andererseits aber wird die Feinheit des Niederschlags und damit die Deckfähigkeit des Pigments durch Säureüberschuß verbessert. Beide bestimmen die einzuhaltende Säurekonzentration.

Schon die in Tabelle 11 und 13 niedergelegte TiO_2 -Verteilung läßt erkennen, in welchem Maße die Hydrolyse mit abnehmender Säurekonzentration zunimmt. Läßt sich doch aus dieser Tabelle die im Liter vorhandene Gesamtmenge H_2SO_4 sowie von aufgeschlossenem Fe_2O_3 und TiO_2 folgendermaßen berechnen:

Beispiel: Nach Versuch 26 ist annähernd: Gesamt- H_2SO_4 : 500 g in 1000 g Flüssigkeit, also bei spez. Gew. 1,399 500 g in 715 cm³ Flüssigkeit oder 700 g H_2SO_4 /Liter.

$2,43 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 + 0,2 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = 2,63 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ in 56,2 g Flüssigkeit,
spez. Gew. = 1,399, also $= 2,63 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$ in 40,2 cm³ Flüssigkeit oder
65,4 g Fe_2O_3 /Liter.

$1,33 + 0,97 \text{ g TiO}_2 = 2,30 \text{ g TiO}_2$ in 56,2 g Flüssigkeit,
 $= 2,30 \text{ g TiO}_2$ in 40,2 cm³ Flüssigkeit
oder 57,4 g TiO_2 /Liter. Hiervon fielen hydrolytisch aus 33,1 g = 57,8%.

Die übrigen aus Tabelle 13 errechneten Werte gibt Tabelle 17 wieder. Von der Gesamtschwefelsäure ist ein Teil an Fe und Ti gebunden. Die Temperatur betrug 105° C.

¹⁾ D.R.P. 310304.

²⁾ F. P. 545097.

Tabelle 17

Nr.	Gesamtgehalt der Lösung im Liter			Hydrol. ausgefallen	
	Fe ₂ O ₃ in g	TiO ₂ in g	H ₂ SO ₄ in g	TiO ₂ in g	TiO ₂ in %
38	65,4	57,4	700	33,1	57,8
39	49,3	43,2	558	31,0	71,9
40	25,3	21,5	367	16,3	75,8
41	13,0	10,76	229	9,6	84,2

Die Tabelle gibt nur ein annäherndes Bild vom Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Ausbeute. Maßgebend ist die Konzentration der freien Säure, da sie der Hydrolyse entgegenarbeitet. Außerdem nimmt beim Titanylsulfat, einem Elektrolyten, der aus schwacher Base und starker Säure besteht, der hydrolytische Spaltungsgrad mit der Verdünnung zu. Den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Hydrolyse zeigt Tabelle 18.

Angewandt: Eisenfreie Titansulfatlösung mit 20 g TiO₂/Liter. Temperatur: 95°. Erhitzungsdauer: 6 Stunden.

Tabelle 18

Nr.	Gesamt H ₂ SO ₄ in g/Liter	Ausbeute % TiO ₂ ¹⁾
42	50	89
43	100	87,5
44	200	84,5
45	250	73,6
46	300	6,0

Auch hier schied sich ein Gemisch von Metatitansäure und basischen Sulfaten ab. Der SO₃-Gehalt der eine Stunde bei 50° getrockneten Produkte ergab sich zu 5,5—8,2%.

Die folgenden Untersuchungen dienen der Ermittlung einer für die Technik geeigneten TiO₂- und Schwefelsäurekonzentration in eisenfreier Lösung:

Hydrolysiertemperatur: 95°; Erhitzungsdauer: 6 Stunden.

Tabelle 19

Nr.	g TiO ₂ /Liter	Gesamt H ₂ SO ₄ /Liter	Ausbeute in %
47	40	106	63,4
48	66	333	49,0
49	132	666	74,5
50	98	250	71,5
60	200	400	85,0

¹⁾ Erhalten durch Glühen des hydrolytisch ausgeschiedenen Mischproduktes.

Die aus stark eisenhaltigen Lösungen abgeschiedene Titansäure zeigte selbst bei sorgfältiger Reduktion des Eisens zum Zweisalz starke Gelbfärbung nach dem Glühen. Tabelle 20 gibt einige dieser unbefriedigenden Ergebnisse wieder.

Tabelle 20

Nr.	g FeO/Liter	g TiO ₂ /Liter	g H ₂ SO ₄ /Liter	Ausbeute in % TiO ₂	Fe ₂ O ₃ -Gehalt im Pigment in %
61	2,74	5,8	60	52,7	0,54
62	8,25	8,0	31,2	94,0	1,62
63	25,6	20,3	318	76,7	0,92
64	42,6	39,8	526	73,3	0,68

Als notwenige Fortsetzung der Untersuchung ergeben sich folgende Aufgaben: Systematische Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration auf die Ausbeute bei konstanter TiO₂-Konzentration sowie der TiO₂-Konzentration bei konstanter Schwefelsäurekonzentration, und die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen.

4. Reinigung von eisenoxxydhaltigen Titanpigmenten

Nunmehr wurde versucht, die so erhaltenen, bis zu 2% Fe₂O₃ enthaltenden und somit gelben Pigmente durch Einwirkung chemischer Agentien von Eisen zu befreien. Das einfachste Mittel ist Wiederauflösung des Pigments in konzentrierter Schwefelsäure, Reduktion des Eisens und nochmalige hydrolytische Fällung. So konnte ein eisenfreies Pigment erhalten werden (Versuch 65). Naturgemäß ist ein solches Verfahren mit großen Verlusten verbunden. Weiterhin wurde versucht, das Eisenoxxyd durch verdünnte Mineralsäuren herauszuwaschen, was indessen nur unvollständig gelang, da geglühtes Fe₂O₃ nur schwer in Säuren löslich ist. Außerdem ging hierbei immer etwas Titan in Lösung. Aber auch das hydrolytisch abgeschiedene, noch ungeglühte Produkt konnte so nicht vollständig gereinigt werden (Versuch 66). — Zu etwas besserem Erfolge führte die Behandlung mit Chlorschwefel (Versuch 67—73). — Die Substanz wurde bei diesen Versuchen in ein Schiffchen getan und dieses in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas erhitzt. Zur besseren Konstanthaltung der Temperatur wurde die Erhitzung innerhalb eines Asbestschrankchens, das das Rohr umgab, ausgeführt. Temperaturmessung durch Thermoelement. Der Chlorschwefelstrom wurde erzeugt durch Einleiten von CO₂ in eine mit flüssigem Chlorschwefel beschickte Wasch-

flasche und Weiterleiten dieses Gemisches über die Substanz. Die Abscheidung von Eisenchloridkristallen konnte an der kalten Wandung des Rohres beobachtet werden. Die erste FeCl_3 -Bildung trat bei 250°C , die erste TiCl_4 -Bildung bei 360°C ein. Bei 350°C konnte nach 24stündiger Einwirkung der Eisenoxidgehalt des Pigments auf $0,5\%$ reduziert werden. Die teilweise Beseitigung dieses restlichen Fe_2O_3 gelang erst bei viel höherer Temperatur. Nach 12stündiger Einwirkung von Chlorschwefel bei 950°C hinterblieb in dem nunmehr fast weißen Produkt immer noch ein Fe_2O_3 -Gehalt von $0,115\%$ (Versuch 73). Die technische Anwendung eines solchen Verfahrens scheitert auch an der Gefäßmaterialfrage.

Weiter wurde versucht, das im Pigment enthaltene Eisenoxyd durch Wasserstoff zu Metall zu reduzieren, das sich leichter herauslösen läßt als Fe_2O_3 (Versuch 74). Die Reduktion wurde bei 450°C 2 Stunden lang vorgenommen. Das nunmehr schwarze Produkt wurde im H_2 -Strom erkalten gelassen und, ohne es wieder mit Luft in Berührung zu bringen, einer weiteren chemischen Behandlung ausgesetzt. Durch zweistündiges Verrühren mit 15% iger Salzsäure in der Kälte (beim Auskochen mit einer Säure dieser Konzentration geht auch Titan in Lösung) und folgendes Glühen des Produktes an der Luft konnte der Eisengehalt auf $0,6\%$ reduziert werden (Versuch 75). Auch hier gestattete eine Wiederholung des Vorgangs keine bemerkenswerte, weitere Verminderung des Fe_2O_3 -Gehalts. Zum selben Ergebnis führte die Behandlung des reduzierten Produktes mit CuSO_4 -Lösung (Versuch 76) mit anschließendem Entfernen des Kupfers.

Auch durch ein alle 2 Stunden wechselndes Behandeln mit H_2 und Cl_2 bei 450°C konnte der Fe_2O_3 -Gehalt nicht unter $0,5\%$ gebracht werden. Außerdem verflüchtigte sich bei dieser Temperatur ein Teil des Titans. Ähnlich wie bei Versuch 73 trat auch hier eine befriedigende Reinigung erst bei 800°C ein. In Versuch 77 wurde die Substanz 1 Stunde mit H_2 bei 500°C reduziert und hierauf das Eisen bei 800° mit Chlor abgetrieben. Das hinterbleibende, nach dem Glühen an der Luft weiße Produkt enthält $0,13\%$ Fe_2O_3 .

Der Gelbgehalt der Farbe geht mit dem Gehalt an Fe_2O_3 ganz konform. Ein Gehalt von $0,1\%$ Eisenoxyd ist schon recht deutlich zu erkennen.

5. Abscheidung einer möglichst eisenfreien Metatitansäure

Die im vorigen Abschnitt wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß der Versuch der Reinigung eines bereits kalzinierten Produktes

nicht zum gewünschten Ziele führt. Im folgenden wurde daher versucht, die Titansäure bereits während der Hydrolyse möglichst rein abzuscheiden.

a) Hydrolyse stark saurer Lösungen unter Druck

Bereits auf S. 270 wurde gezeigt, daß selbst bei sorgfältiger Reduktion des Eisensalzes die Titansäure bis zu 1,5% Fe_2O_3 adsorbiert. Bei stark sauren Lösungen ist diese Adsorption nicht so weitgehend wie bei verdünnten. Naturgemäß nimmt aber die Ausbeute mit dem Gehalt der Lösung an freier Säure ab. Doch kann durch Steigerung der Temperatur über den normalen Siedepunkt, also durch Anwendung von Überdruck, einem durch die größere Säurekonzentration hervorgerufenen Sinken der Ausbeute begegnet werden.

Die Versuche wurden in einem Bombenrohr, das in Vaselineöl erhitzt wurde, ausgeführt. Der Eisengehalt der sich abscheidenden Titansäure konnte durch Zusätze wie Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ noch weiter verringert werden. Auch wurde dadurch eine bessere Filtrierbarkeit erreicht, da die ohne diese Zusätze erhaltene Titansäure unfiltrierbar war und durch Zentrifugieren abgeschieden werden mußte. Die besten Ergebnisse sind in Tabelle 21 wiedergegeben.

Angewandt: Titansulfatlösung mit 12,8 g TiO_2 , 15,1 g Fe_2O_3 entsprechend 13,6 g FeO und einem Säuregehalt von 220,5 g H_2SO_4 (gesamt) im Liter. Hydrolysiertemperatur: 150—160°. Reaktionsdauer: 6 Stunden.

Tabelle 21

Nr.	TiO_2 -Ausbeute in %	Fe_2O_3 -Gehalt im Pigment in %	Zusatz je 10 g/Liter
78	44,3	0,29	—
79	82	0,21	NaCl
80	53,8	0,81	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
81	44,7	0,65	—
82	60	0,17	Na_2SO_4
83	66,4	0,11	MgSO_4

Gegenüber den durch Hydrolyse bei 90—100° C erhaltenen Produkten ist hiernach eine bemerkenswerte Besserung erzielt. Die Schwefelsäure kann nach der Abtrennung vom Niederschlag in den Prozeß zurückgehen. Doch ist es untechnisch, mit derartig geringen TiO_2 -Konzentrationen zu arbeiten.

b) Durch Abscheidung des Titans als Titankaliumoxalat

Weiterhin sollte versucht werden, Titansäure durch Überführung in Titankaliumoxalat eisenfrei zu erhalten. Es ist bekannt, daß Titan-

kaliumoxalat leicht zur Kristallisation zu bringen ist, während das Eisen in Lösung bleibt. Es handelt sich dann darum, aus dem Titankaliumoxalat Titansäure in einer zur Weiterverarbeitung auf Titanpigment geeigneten Form abzuscheiden. Nun weiß man, daß gerade Titankaliumoxalat unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht hydrolytisch gespalten wird. Wie die folgenden Versuche zeigen, gelingt aber die Hydrolyse bei Anwendung von Überdruck, oder besser gesagt, bei höherer Temperatur. Das so gewonnene und bei 50° getrocknete Produkt hatte einen Oxalsäuregehalt, berechnet als $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, von 14,5—18,9%. Der Niederschlag besteht also aus Gemischen von Metatitansäure und basischen Oxalaten (Analogie Tabelle 4).

Die Oxalsäure wurde durch Glühen der Produkte beseitigt. Das Hinterbleibende erwies sich aber völlig unbrauchbar als Pigment. Es waren spröde, glasige Körner. Die Titration mit n/10-HCl-Lösung ergab je nach der angewandten Konzentration und der Temperatur einen K_2O -Gehalt von 0,97—1,75%. Wahrscheinlich haben sich beim Glühen K_2TiO_3 und K_2CO_3 gebildet. Durch Waschen mit verdünnter Mineralsäure konnten diese Verunreinigungen beseitigt werden. Es hinterblieb ein Pigment, dessen Deckfähigkeit hinter der des aus schwefelsaurer Lösung erzeugten etwas zurückblieb. Das nach Nr. 90, Tabelle 22, erhaltene Produkt hatte eine solche von 973 (vgl. S. 280), und eine Weiße von 91. Die Löslichkeit des Titankaliumoxalats ergab sich bei 18,5° zu 3,85 g in 100 g Lösung. Zur Herstellung einer 10%igen Lösung wurde das Salz bei 40° gelöst. Diese blieb für längere Zeit stabil. Der Hydrolysierbeginn (das Auftreten der ersten Trübung) fand bei durchschnittlich 135,5° statt. Aus Tabelle 22 ist der Einfluß der Temperatur und der Erhitzungsdauer auf die Ausbeute ersichtlich. Die Ausbeuten wachsen mit der Verdünnung an. Tabelle 23 zeigt den Einfluß der Konzentration der Ausgangslösung auf die Ausbeute bei Konstanthaltung von Temperatur und Erhitzungsdauer.

Einfluß der Temperatur und der Erhitzungsdauer

Tabelle 22

Angewandt: 10 g $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 g Lösung.

Nr.	Beginn der Hydrolyse in °C	Dauer d. Erhitzung in Stunden	Temperatur in °C	TiO_2 -Ausbeute in %
84	136	2	140	21,5
85	135	4	140	22,1
86	135	6	140	22,6
87	138	4	145	27,1
88	135	4	150	28,0
89	137,5	2	160	29,4
90	136	4	160	29,8

Einfluß der Konzentration der Ausgangslösung

Tabelle 23

Erhitzungsdauer: 6 Stunden. Temperatur: 150°.

Nr.	Konzentration d. Ausgangslösung	Beginn der Hydrolyse in °C	TiO ₂ -Ausbeute in %
91	2 g in 100 g	135	95,3
92	3,85	137,0	91,0
93	4	135	90,0
94	6	135	81,6
95	8	136	58,9
96	10	136	28,4

Bei diesem Verfahren handelte es sich ferner darum, festzustellen, wie man am billigsten das Titankaliumoxalat erzeugt. — Zur Ermittlung der Löslichkeit in Bioxalat einiger, nach verschiedenen Methoden abgeschiedener Titanverbindungen wurden äquimolekulare Mengen der betreffenden Verbindung und von Kaliumbioxalat (2 Mol auf 1 Mol TiO₂) 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Äquivalent von 1 g TiO₂ wurde verwandt. Gelöst wurden die Stoffe in 200 cm³. Die Temperatur betrug 95° C. Dabei ergab sich, daß sich lediglich frisch gefällte Orthotitansäure quantitativ in Kaliumbioxalat löste. Aus saurer Lösung durch Hydrolyse bei 95° C abgeschiedene Metatitansäure konnte zu 38%, kalziniertes TiO₂ zu 18% in Lösung gebracht werden. Daraus ergibt sich das folgende Verfahren:

Aus der vom größten Teil des Eisens befreiten schwefelsauren Titanlösung werden durch Sodazusatz alles Titan und Eisen als Hydroxyde abgeschieden. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und noch feucht in eine Lösung von Kaliumbioxalat in äquimolekularen Mengen eingetragen. Schon in der Kälte erfolgt quantitative Lösung. Diese Lösung wird sodann im Vakuum eingedampft und dann in der Kälte unter Rühren ein Brei von Titankaliumoxalat abgeschieden. Dieser wird abgenutscht, mit Kaliumbioxalatlösung gewaschen, dieses praktisch eisenfreie Produkt in so viel Wasser gelöst, daß eine etwa 6%ige Lösung entsteht und diese bei 180° im geschlossenen Gefäß hydrolysiert. Der Niederschlag wird vom Filtrat getrennt, gewaschen und gegläht. Das Filtrat dient zur weiteren Auflösung von Orthotitansäure, kann also im Kreislauf verwendet werden. Das noch durch Kalisalze verunreinigte Produkt muß durch verdünnte Säuren oder durch Kochen mit Wasser gereinigt werden. Nach nochmaligem Kalzinieren ist das Produkt als Pigment brauchbar. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sehr viel Arbeitsgänge nötig sind. Auch stehen

die farbtechnischen Eigenschaften der so erhaltenen Titansäure hinter denen der aus schwefelsaurer Lösung erhaltenen zurück. Immerhin gelingt es nach diesem Verfahren, ein eisenfreies Produkt zu erzeugen.

c) Gewinnung eisenfreier Titansäure durch primäre Abscheidung von Orthotitansäure aus sauren Lösungen

Im Verfahren unter b) beginnt bei der Abscheidung der Hydroxyde durch Sodalösung sich die Orthotitansäure bereits aus noch sauren Lösungen und in der Kälte abzuscheiden. Auch Eisendrisulfat wird schon in schwach saurer Lösung hydrolytisch gespalten. Dagegen kann $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aus FeSO_4 bei allmählichem Zusatz von Sodalösung erst nach Überschreitung des pH -Wertes von 7,0 abgeschieden werden. Folgende Versuche wurden zur Klärung dieser Verhältnisse ausgeführt:

Zu 23 cm³ einer schwefelsauren Titanlösung mit 80 g TiO_2 im Liter wurde n/1- Na_2CO_3 -Lösung langsam zugesetzt und die pH -Werte der noch schwach sauren Lösungen gemessen. Als Reagens dienten die Farbumschläge von p-Benzolsulfonsäureazobenzylanilin ($\text{pH} = 1,9-3,3$) sowie von MERCK'schem Universalindikator, der an Hand einer Farbenskala pH -Werte von 4—9 in Abständen von 0,5 Einheiten zu messen gestattet. Die erste Trübung der Lösung trat schon bei $\text{pH} < 1,9$ auf. Bei weiterem Sodazusatz ballt sich die kolloidale Titansäure allmählich zusammen. Die Temperatur wurde auf 18° gehalten. Die Beobachtungen sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tabelle 24

Nr.	pH -Wert	Ausbeute in %	Filtrierbarkeit
97	1,9	—	unfiltrierbar
98	1,9—3,3	86	schlecht filtrierbar
99	3,3—4,0	100	gut filtrierbar
100	6,0	100	sehr gut filtrierbar

Das Hydrolysiergleichgewicht ist also bereits bei $\text{pH} = 4,0$ zu 100% auf seiten der Orthotitansäure verschoben. Bei $\text{pH} = 4,0$ und darüber ballt sich diese zusammen und läßt sich so ausgezeichnet filtrieren. Diese Orthotitansäure ist aber unmittelbar nicht auf Titanpigment verarbeitbar. Sie hinterläßt beim Glühen ein dichtes, hornartiges TiO_2 . Zur Gewinnung eines Pigments ist allein die durch Erhitzen stark saurer Lösungen hydrolytisch abgeschiedene sogenannte Metatitansäure verwendbar. Man muß also die noch feuchte Orthotitansäure in so viel Schwefelsäure lösen, daß auf 200 g TiO_2 400 g H_2SO_4 im Liter vorhanden sind und hieraus durch Erhitzen Metatitansäure abscheiden. Hat man nun eine eisenhaltige Titansulfat-

lösung, so muß man vorher alles Eisen in die Zweistufe überführen, da ja beim Eisen die Dreistufe ebenfalls schon aus saurer Lösung hydrolysiert. Die Reduktion geschah durch Zusatz von Eisenpulver unter Vermeidung der Bildung einer größeren Titandreisalzmenge. In den ausgeführten Versuchen wurden absichtlich stark eisenhaltige Titansulfatlösungen verwendet. Hierzu wird bei Zimmertemperatur vorsichtig Sodalösung gegeben, bis ein p_H -Wert zwischen 4 und 6 erhalten wird. Das Eisenzweisulfat blieb in Lösung, während die Orthotitansäure quantitativ ausfiel. Nur Spuren von Eisenoxyd waren an der Orthotitansäure adsorbiert. (Aus dem Filtrat schied sich nach längerem Stehen an der Luft Eisenoxydhydrat ab.) Die Orthotitansäure wurde dann in Schwefelsäure eingetragen. Falls Reoxydation etwaiger Eisenspuren eingetreten sein sollte, so nimmt man nunmehr die Reduktion durch geringe Mengen von Zinkstaub vor. Hierauf wird die Metatitansäure bei 95° in der üblichen Weise hydrolytisch abgeschieden, gewaschen und bei 900°C kalziniert.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung einer Gesamtschwefelsäure von 400 g im Liter und einer Orthotitansäure entsprechend 200 g TiO_2 im Liter 85%, die Deckkraft 1650 (vgl. S. 278 u. 282), die Helligkeit 94. Das Produkt war völlig eisenfrei (Versuch 101). Die nach Abscheidung der Metatitansäure erhaltene schwefelsaure Lösung wird zur Auflösung weiterer Orthotitansäure verwendet. Es ist hiernach ein leichtes, $\text{BaSO}_4/\text{TiO}_2$ -Mischpigmente zu erzeugen, sei es durch Suspension von BaSO_4 oder durch gleichzeitige Fällung von Bariumsulfat mittels Bariumchlorid während der Metatitansäureabscheidung (vgl. S. 281). Das Verfahren hat den Vorteil, leicht die zur hydrolytischen Metatitansäureabscheidung gewünschte Säure- und TiO_2 -Konzentration einstellen zu lassen, was bei den bisherigen Verfahren nicht so leicht möglich ist. Außerdem eignet sich die gewonnene, praktisch eisenfreie Orthotitansäure als Ausgangsprodukt zur Herstellung sämtlicher Titanpräparate, da sie sich leicht in anorganischen und organischen Säuren löst.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich die noch zu bearbeitende Aufgabe, schwache eisenhaltige Fällungen von $\text{Ti}(\text{OH})_4$, wie sie beim Versetzen von eisen-II-salzhaltigen Lösungen erhalten werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels, wie kleinen Zinkmengen, mit dünner Säure im Autoklaven zu erhitzen. Dabei könnte entweder alles Titan sukzessive in Lösung gehen und ebenso als Metatitansäure ausfallen, oder die Bildung dieser könnte auch ohne vorhergehendes Inlösungsgehen stattfinden, während das Eisen als Zweisalz in Lösung

bleiben wird. Vielleicht läßt sich auch das Mitfallen der Eisenspuren beim Fällen der Orthotitansäure ganz vermeiden, wenn man nicht, wie beschrieben, arbeitet, nämlich nicht die Sodalösung in das ganze Quantum der Titanlösung einlaufen läßt, sondern äquimolekulare Teile der Lösungen durch Einströmenlassen in die Schenkel eines T-Rohres miteinander vereinigt (analog wie bei der Erzeugung gewisser Erdfarben), so daß der endgültige p_H -Wert in einer überaus kleinen Zeit erreicht wird.

6. Messung und Vergleich der Deckfähigkeit und der Weiße von reinem TiO_2 und von $BaSO_4/TiO_2$ -Mischpigmenten sowie von anderen Weißpigmenten

Zum Schluß sei noch auf die Feststellung der Weiße sowie der Deckkraft unternommenen Untersuchungen eingegangen. Gebraucht wurde hierfür das Universalphotometer Modell III von WILHELM OSTWALD (Fa. Janke und Kunkel, Köln, sowie Fa. Schoeller, Köln).

Die Untersuchungen sind nur dadurch möglich geworden, daß uns die Karlsruher Hochschulvereinigung diesen Apparat stiftete, wofür wir herzlichst Dank sagen.

Der Apparat besteht aus zwei Kammern, die an ihrem oberen Ende einen Spaltkopf tragen, der mit einem, durch eine Millimeter-

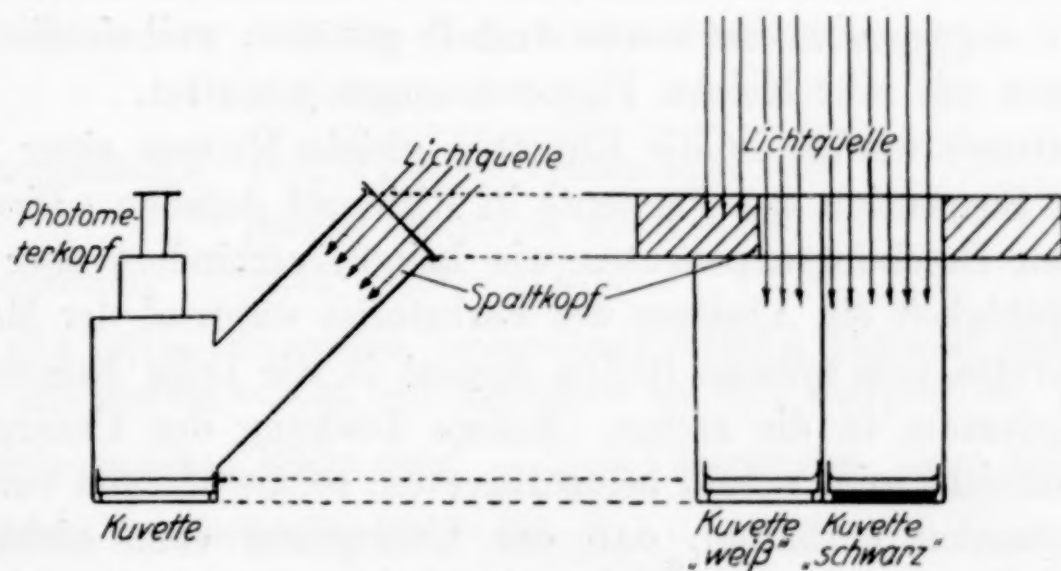


Fig. 3

schraube verstellbaren Schieber ausgerüstet ist. Durch diesen wird die Spaltbreite eingestellt. Sie wird durch eine Skala mit Nonius gemessen.

Zur Messung des Weißgehaltes, der bei weißen Pigmenten gleich der Helligkeit ist, wird in die linke Kammer eine aus Blancfixe hergestellte Normalweißplatte, der man willkürlich den Wert 100 gibt, gelegt. In die rechte Kammer kommt eine Probe des zu untersuchenden

Pigments, das mit einer Glasplatte genau eben gedrückt worden ist. Der rechte Schieber wird sodann auf Spaltbreite 100 eingestellt. Durch Drehen der Stellschraube am linken Spaltkopf wird sodann eine solche Öffnungsweite eingestellt, daß im Photometer beide Gesichtshälften gleich hell erscheinen. Es wird aus etwa sechs Ablesungen das Mittel genommen. Dieser Wert entspricht sodann der Weiße des Pigments, bezogen auf Normalweiß = 100.

Auf diese Weise wurden die auf Seite 273 und 276 angegebenen Werte ermittelt. Weiterhin wurde die Helligkeit einiger in der Praxis gebräuchlicher Weißpigmente festgestellt.

Tabelle 25

Nr.	Pigment	Weiße
102	ZnO (reinst)	97,5
103	Bleiweiß	98,5
104	Lithopone	89
105	Blancfixe	100
106	TiO ₂ (rein)	94

Zur Messung der Deckfähigkeit werden zwei Küvetten mit schwarzen Wänden, von denen die eine einen weißen, die andere einen schwarzen Boden besitzt, benutzt. Die Methode wurde von WOLSKY angegeben. Sie wurde deshalb gewählt, weil sie die Untersuchungen mit sehr kleinen Pigmentmengen gestattet.

Hiernach werden in die Küvetten gleiche Mengen einer $\frac{1}{2}$ - bis 1%igen Suspension des Pigments in Rizinusöl gegeben. Dieses hat denselben Brechungsexponenten wie Leinöl, verhindert aber wegen seiner Zähigkeit ein Absitzen des Farbstoffes während der Messung. Die Küvette mit weißem Boden kommt in die linke Kammer, die mit schwarzem in die rechte. Völlige Deckung des Untergrundes würde erreicht sein, sobald beide Küvetten solche Mengen von Farbstoffsuspension enthalten, daß der Untergrund eben nicht mehr durchscheinen kann, sobald also bei gleicher Spaltbreite Gleichheit der Gesichtsfelder im Photometer statthat. Da dieser Punkt praktisch schwer feststellbar ist, wählt WOLSKY als Maß der Deckfähigkeit den Punkt der halben Deckung, bei dem die Helligkeit über „schwarz“ 50% von der über „weiß“ ist. Praktisch wird die Messung so ausgeführt, daß man in die Küvetten zunächst je so viel Farbstoffsuspension einwiegt, daß gleiche Helligkeit der Gesichtsfelder im Photometerkopf bei einer Breite des linken Spaltes von etwas unter 50 Skalenteilen eintritt. Der rechte Spaltkopf, also der über der schwarzen Küvette,

bleibt auf Spaltbreite 100 stehen. Sodann gibt man noch etwas gleiche Mengen Suspension in beide Küvetten und liest wieder die Spaltbreite bei Gleichheit der Gesichtsfelder ab. Dieser Wert soll jetzt etwas über 50 betragen. Durch geradlinige Interpolation ermittelt man die Menge Farbstoffsuspension in Gramm, die genau eine Spaltöffnung von 50 Skalenteilen ergeben hätte. Als Korrektur ist von diesem Gewicht die Menge der Suspension k abzuziehen, die kapillar an den Wänden der Küvette hochgezogen wurde. Sie berechnet sich aus der Oberflächenspannung des Rizinusöls zu 0,0371 mal dem Umfang der Küvette.

In unserem Falle beträgt die Bodenfläche jeder Küvette $44 \cdot 44$ mm. Der Umfang ist also 17,6 cm und $k = 17,6 \cdot 0,0371 = 0,65$. Aus dieser Zahl und dem Gehalt der Suspension an Farbstoff berechnet man dann die Farbstoffmenge in Gramm, die über der gegebenen Fläche von $19,4 \text{ cm}^2$ gerade den Untergrund auf halbe Helligkeit deckt.

Das Maß der Deckfähigkeit würde dann die Fläche in Quadratzentimeter sein, auf die man 1 g des Farbstoffes gleichmäßig verteilen müßte, um genau halbe Deckung des Untergrundes hervorzurufen.

Beispiel: Angewandt: 1%ige Suspension von BaSO_4 in Rizinusöl.

Küvetteninhalt: je 10,5 g; Spaltbreite links 46,3

je 12,0 g; „ „ 50,8

Interpolation: je 11,72 g entspr. Spaltbr. links 50,0
(hierbei Spaltbreite rechts = 100).

Korrektion: $11,72 - 0,65 = 11,07 \text{ g}$

11,07 g 1%ige Suspension, entsprechend 0,1107 g Farbstoff decken über $19,4 \text{ cm}^2$ gleichmäßig verteilt, den Untergrund auf 50% Helligkeit ab. 1 g Farbstoff würde denselben Effekt über $\frac{19,4}{0,1107} \text{ cm}^2$ hervorrufen. Diese Zahl ist die Deckfähigkeit des Farbstoffs, hier = 175.

Nach dieser Methode wurde die Deckfähigkeit einer Anzahl von Pigmenten bestimmt. Die erhaltenen Werte erscheinen etwas hoch. Es wäre interessant, zu wissen, welche Größen WOLSKY ermittelt hat. Leider fehlen in seinen Veröffentlichungen^{1) 2)} Angaben hierüber. Ausschlaggebend sind die Relativwerte der Messungen an verschiedenen Pigmenten.

¹⁾ WOLSKY, Korrosion u. Metallschutz, Dezember 1926.

²⁾ WOLSKY, Z. angew. Chem. 38 (1925), 834.

Tabelle 26

Konzentration: Je 1% Pigment in Rizinusöl. Küvettenfläche: Je 19,4 cm²; $k = 0,65$.

Nr.	Pigment	Für halbe Deckung		Deckfähigkeit
		g eingewogen	g korrig.	
107	ZnO (reinst)	2,19	1,54	1260
108	Bleiweiß	4,33	3,68	528
109	Lithopone	2,31	1,66	1175
110	Blancfixe	11,72	11,07	175
111	TiO ₂	2,05	1,40	1385

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Deckfähigkeit hier auf die Gewichtsmenge als Einheit bezogen ist. Dadurch erhält Bleiweiß eine relativ schlechte Deckzahl. Bariumsulfat hat nur in Öl eine so schlechte Deckfähigkeit. Als trockenes Pulver deckt es, ähnlich wie Kreide, relativ gut. Die Ursache liegt in der geringen Differenz der Brechungsindices zwischen Pigment und Öl. Tabelle 26 gibt den Brechungsindex der Pigmente gegen Leinöl (nach OSTWALD) sowie die spezifischen Gewichte derselben an.¹⁾

Tabelle 26

Zu Nr.	Pigment	N gegen Öl	Spez. Gew.	Deckfähigkeit
107	ZnO (reinst)	1,34	5,6	1260
108	Bleiweiß	1,36	6,8	528
109	Lithopone	—	4,3	1175
110	Blancfixe	1,09	4,5	175
111	TiO ₂	1,48	3,9	1385

Die Praxis verwendet meist TiO₂ in Mischung mit Blancfixe und zwar ist eine solche von 25% TiO₂ mit 75% BaSO₄ die gebräuchlichste. Nach THORNTON (l. c.) hat ein solches Mischpigment schon fast dieselbe Deckfähigkeit wie die reine TiO₂.

Die Verfasser bestimmten die Deckfähigkeit

- a) mechanischer Gemische von BaSO₄ und TiO₂,
- b) von Titansäure, auf BaSO₄-Suspension gefällt,
- c) von gleichzeitig gefällten BaSO₄/TiO₂-Mischpigmenten.

Die Tabellen 27 und 29 geben die Ergebnisse wieder.

a) Mechanische Mischungen von BaSO₄ und TiO₂

Angewandt: 1%ige Suspension in Rizinusöl.

¹⁾ LUNGE-BERL, Chem.-techn. Unters.-Meth., 7. Aufl. (1924), 682, 765.

Tabelle 27

Nr.	Gehalt in %		Für halbe Deckung		Deckfähigkeit
	BaSO ₄	TiO ₂	g eingewogen	g korrig.	
112	90	10	7,51	6,86	283
113	75	25	4,54	3,89	499
114	50	50	3,25	2,60	757
115	25	75	2,55	1,90	1050
116	62,5	37,5	3,72	3,07	632

b) Titansäure, auf BaSO₄-Suspensionen niedergeschlagen

20 cm² einer schwefelsauren Titanlösung, die 100 g TiO₂ im Liter enthält, wurde auf 400 cm² verdünnt und hierin wechselnde Mengen von BaSO₄ suspendiert. Hierauf wurde am Rührwerk erhitzt und so Metatitansäure auf dem BaSO₄ niedergeschlagen. Das erhaltene Produkt wurde bei 900° C kalziniert, zur genauen Feststellung des TiO₂-BaSO₄-Verhältnisses analysiert und dann in 1%iger Suspension die Deckfähigkeit dieser Mischpigmente bestimmt.

Tabelle 28

Nr.	Gehalt in %		Für halbe Deckung		Deckfähigkeit
	BaSO ₄	TiO ₂	g eingewogen	g korrig.	
117	87,5	12,5	6,48	5,83	334
118	72,5	27,5	3,53	2,88	674
119	66,0	44,0	2,65	2,00	972
120	49,5	50,5	2,55	1,90	1021

c) Gleichzeitige Fällung von Titansäure und BaSO₄

Auch in diesem Falle wurden 20 cm² derselben Titansulfatlösung wie bei b) zugrunde gelegt. Das Gesamtvolumen betrug auch hier 400 cm³. Konstanthaltung der Arbeitsbedingungen ist erforderlich, da erfahrungsgemäß die Deckkraft der abgeschiedenen Produkte eine Funktion von Konzentration, Temperatur, Hydrolysierdauer usw. ist. Die Lösung wurde erhitzt und beim Auftreten der ersten Trübung (ungefähr bei 65° C) tropfenweise BaCl₂-Lösung zugesetzt, wobei die Temperatur auf 95° C gesteigert wurde. Der Zusatz geschah im Lauf einer Stunde, in welcher Zeit sich auch der Hauptteil der Titansäure abscheidet. Die Hydrolyse wird dann noch weitere 4 Stunden fortgesetzt. Tabelle 29 zeigt die Deckfähigkeit der so hergestellten Produkte.

Tabelle 29¹⁾)

Nr.	Gehalt in %		Für halbe Deckung		Deckfähigkeit
	BaSO ₄	TiO ₂	g eingewogen	g korrig.	
121	100	—	11,72	11,07	175
122	88	12	8,69	8,04	484
123	71,5	28,5	5,00	4,35	882
124	54	46	3,91	3,26	1188
125	37,5	62,5	3,84	3,20	1214
126	0	100	2,05	1,40	1385

Fig. 4 zeigt die Deckfähigkeit dieser Mischpigmente als Funktion vom Mischungsverhältnis BaSO₄/TiO₂. Bei den mechanischen Mischungen ergab sich lineare Abhängigkeit. Damit ist jedoch nicht

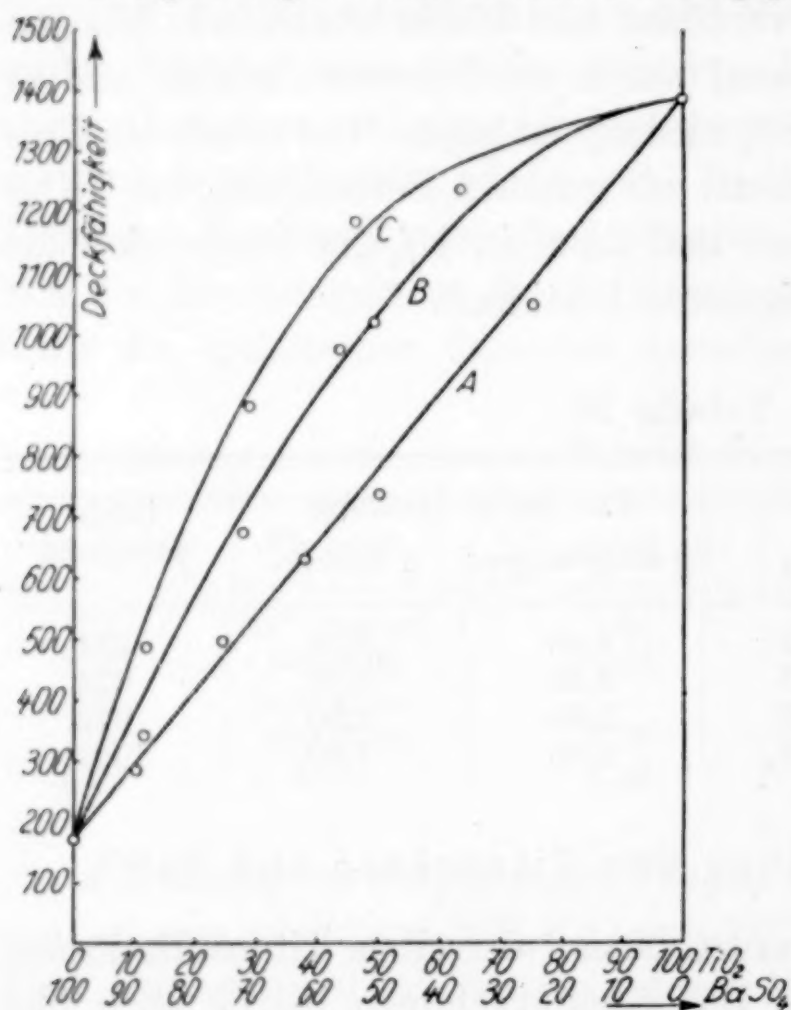


Fig. 4

gesagt, daß man nicht auch bei diesem ähnliche Erscheinungen wie die unter b) und c) angegebenen erhalten könnte, wenn man z. B. eine innige Mischung der Pigmente auf den hierfür üblichen Walzenstühlen²⁾ naß mahlte. Ebenso sind vielleicht die aus Kurve B und C hervorgehenden Erscheinungen bei den mit den Hilfsmitteln der Technik hergestellten Produkten noch ausgeprägter. Beide Fragen wären einer weiteren Untersuchung wert.

C. Zusammenfassung

1. Die kolorimetrische Eisenbestimmungsmethode wurde zur Untersuchung von Titanpigmenten spezialisiert.

2. Die systematische Untersuchung der Aufschlußbedingungen des Ilmenits mit Schwefelsäure ergab, daß je nach der Säurekonzentration ein mehr oder minder großer Prozentsatz des Titans schon während des Aufschlusses als basisches Sulfat-Metatitansäuregemisch ausfällt.

¹⁾ Die Versuche 122—125 wurden mit 1/2%igen Suspensionen ausgeführt.

²⁾ Farbenanreibwalzen.

Es wurde die Fe_2O_3 - bzw. TiO_2 -Verteilung zwischen der Lösung, dem hydrolytisch Ausgefallenen und dem Unaufgeschlossenen bei Verwendung von Säuren wechselnder Konzentration und Konstanthaltung aller sonstigen Bedingungen untersucht. Bei Anwendung einer 55%igen Schwefelsäure ist der Aufschluß nach 6 Stunden praktisch beendet.

3. Die Hydrolyse eisenhaltiger Titansulfatlösungen führt selbst bei sorgfältiger Reduktion des Eisens zum Zeiselz zu gelben, bis zu 1,5% Fe_2O_3 -haltigen Pigmenten.

4. Die Beseitigung dieser Verunreinigung durch Behandlung mit Säuren gelingt nur unter Inkaufnahme von Titanverlusten. S_2Cl_2 -Dampf führt erst bei 800° zu vollständiger Reinigung, ebenso die Behandlung mit Cl_2 nach vorausgegangener Reduktion des Fe_2O_3 durch H_2 . Auch CuSO_4 -Lösung beseitigt das reduzierte Eisen nur bis auf 0,5% Fe_2O_3 .

5. Durch Abscheidung der Metatitansäure aus stark schwefelsauren Lösungen unter Druck kann der Fe_2O_3 -Gehalt im Pigment bis auf 0,3%, bei Zugabe von schwefelsauren Metallsalzen bis auf 0,1% verringert werden.

6. Eine völlig eisenfreie Metatitansäure läßt sich aus eisenhaltigen Titansulfatlösungen durch Abscheidung als Titankaliumoxalat und Hydrolyse dieses Produktes erreichen. Die Hydrolyse beginnt erst bei 135°C . Die Ausbeuten nehmen mit der Verdünnung zu.

7. Die Abscheidung von Orthotitansäure in der Kälte geschieht bereits bei $\text{pH} = 4,0$ quantitativ. Da Eisen-II-sulfat bei dieser Säurekonzentration in Lösung bleibt, gelingt durch Wiederauflösung der Orthotitansäure in Schwefelsäure passender Konzentration und hydrolytischer Abscheidung von Metatitansäure bei 95° die Herstellung eines völlig eisenfreien Pigments von guten farbtechnischen Eigenschaften.

8. Die Helligkeit eines selbst völlig eisenfreien TiO_2 steht der der übrigen Weißpigmente etwas nach, während seine Deckfähigkeit von keinem anderen Weißpigment erreicht wird.

9. Der Einfluß des Verhältnisses $\text{TiO}_2/\text{BaSO}_4$ auf die Deckfähigkeit von Mischpigmenten wurde untersucht. Pigmente, die durch Niederschlagung von Metatitansäure auf BaSO_4 -Suspensionen erzeugt wurden, erhielten eine bessere Deckfähigkeit als die entsprechenden mechanischen Gemische von TiO_2 und BaSO_4 . Die beste Deckfähigkeit weisen durch gleichzeitige Fällung von Bariumsulfat und Metatitansäure erhaltene Mischpigmente auf.

Karlsruhe, Institut für chemische Technik der Technischen Hochschule Fridericiana, den 21. November 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1931.

Die Gleichung für ein vollkommenes Gas nach der Thermodynamik und die Eigenschaften des Elektrons und Protons¹⁾

Von R. D. KLEEMAN²⁾

§ 1. Adiabate eines Stoffes beim absoluten Nullpunkt

Für den beabsichtigten Zweck ist es erforderlich, zuerst ein Ergebnis der Thermodynamik festzustellen. Nach unserer Definition des absoluten Nullpunktes der Temperatur ist bei diesem kein Wärme- fluß von einem Stoff zu einem anderen möglich. Die Temperaturskala kann mit Hilfe von CARNOT's Kreisprozeß in thermodynamische Grade geteilt werden. Wenn nun ein Stoff eine negative absolute Temperatur hätte, so würde von einem Stoff beim absoluten Nullpunkt Wärme auf ihn übergehen können. Aber der vermutete absolute Nullpunkt ist dann nicht richtig. Hieraus ist zu schließen, daß eine negative absolute Temperatur weder physikalische noch mathematische Bedeutung hat.

Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann nun gezeigt werden, daß die Adiabate, welche durch den absoluten Nullpunkt geht, überall dem absoluten Nullpunkt entspricht oder daß Isothermen und Adiabaten bei $T = 0$ zusammenfallen, wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Man zeichne ein Diagramm, auf dem das Volumen v eines Stoffes gegen die absolute Temperatur T aufgetragen ist. Wenn sich der Stoff anfänglich bei $T = 0$ befindet und dann adiabatisch verändert wird, so kann die Temperatur nach den früheren Angaben nicht unter $T = 0$ fallen. Man nehme aber an, daß die Temperatur auf T_1 oberhalb $T = 0$ steigt, wenn das Volumen auf v_1 zunimmt. Es möge sich nun die Temperatur des Stoffes bei konstantem Volumen v_1 auf eine Temperatur zwischen T_1 und $T = 0$ ändern. Hierdurch muß notwendigerweise eine Entropieänderung herbeigeführt werden. Sodann möge die Volumenänderung adiabatisch rückgängig gemacht werden. Diese Adiabate und die frühere müssen sich notwendigerweise bei einem Punkt, der $T = 0$ entspricht, scheiden. Dies ist aber nur mög-

¹⁾ Diese Mitteilung ist eine Erweiterung und Verbesserung der früheren Untersuchung Phil. Mag. (7) 7 (1929), 493.

²⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

lich, wenn keine Entropieänderung während des Kreisprozesses stattfindet, oder wenn die Adiabaten auf ihrem ganzen Wege zusammenfallen. Hieraus folgt, daß die Temperatur des Stoffes nicht über $T = 0$ steigen oder unter $T = 0$ fallen kann, wenn eine adiabatische Änderung im Volumen beginnend bei einer Temperatur $T = 0$ stattfindet.

§ 2. Die Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases

Die Zustandsgleichung eines Stoffes möge geschrieben werden in der Form

$$p v = R T \Phi, \quad (1)$$

wo Φ eine Funktion von v und T , und wo p den Druck bedeutet. Ersetzt man p in der bekannten thermodynamischen Gleichung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p \quad (2)$$

und integriert man diese in bezug auf v zwischen den Grenzen v und ∞ , so erhält man

$$U_{\infty} - U = R T^2 \int_v^{\infty} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_v \frac{\partial v}{v}, \quad (3)$$

wo U die innere Energie bei der Temperatur T und dem Volumen v bedeutet. Wir wollen nun schreiben

$$\Phi = A_1 + B + \frac{a_1}{v^{\alpha_1}} + \frac{b_1}{v^{\beta_1}} + \dots + \frac{a}{v^{\alpha}} + \frac{b}{v^{\beta}} + \dots, \quad (4)$$

wo $A_1, a_1, b_1, \dots, \alpha_1, \beta_1, \dots, \alpha, \beta$ Konstanten und B, a, b, \dots Funktionen von T sind, die die vorangehende Gleichung auf die Form

$$U_{\infty} - U = R T^2 \left[\frac{\partial B}{\partial T} \ln v - \frac{\partial a}{\partial T} \frac{1}{\alpha v^{\alpha}} - \frac{\partial b}{\partial T} \frac{1}{\beta v^{\beta}} - \dots \right]_v^{\infty} \quad (5)$$

bringen. Es folgt nun aus unseren Vorstellungen von der Materie, daß eine Molekel unmöglich eine unendliche Menge innerer Energie aufspeichern kann; es kann also die linke Seite der Gleichung nicht unendlich werden. Dann folgt aus der Gleichung, daß $B = 0$ und α, β, \dots positive Konstanten sind. Substituiert man p aus Gleichung (1) und dann Φ aus Gleichung (4) in die bekannte thermodynamische Gleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

so erhält man

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \frac{R}{v} \left(A_1 + \frac{\partial(Ta)}{\partial T} \frac{1}{v^{\alpha}} + \frac{\partial(Tb)}{\partial T} \frac{1}{v^{\beta}} + \dots + \frac{a_1}{v^{\alpha_1}} + \frac{b_1}{v^{\beta_1}} + \dots \right), \quad (6)$$

wenn man berücksichtigt, daß $B = 0$. Wir haben nun gesehen, daß bei absoluten Nullpunkt Isotherme und Adiabate eines Stoffes zusammenfallen, und die linke Seite der Gleichung wird demnach Null, wenn $T = 0$. Dies gibt $A_1 = 0$, da es eine Konstante ist und der verbleibende Ausdruck in der Klammer ist eine Funktion von v . Nach mathematischen Überlegungen folgt auch, daß $\alpha_1 = \alpha$, $\beta_1 = \beta, \dots$, so daß

$$\frac{\partial(Ta)}{\partial T} + a_1 = 0, \quad \frac{\partial(Tb)}{\partial T} + b_1 = 0 \quad (7)$$

bei $T = 0$. Schließlich haben wir demnach

$$\Phi = \frac{a + a_1}{v^\alpha} + \frac{b + b_1}{v^\beta} + \dots \quad (8)$$

Es ist zu bemerken, daß $a, b \dots$ nicht Konstanten sein können, denn in diesem Fall wird Gleichung (7) $a + a_1 = 0, b + b_1 = 0$, was sinnlos ist. Wenn α, β, \dots in aufsteigender Reihenfolge der Größe genommen werden, so ergibt sich die Zustandsgleichung eines Gases bei großem oder unendlichem Volumen entsprechend Gleichung (1) zu

$$p = \frac{RT(a + a_1)}{v^{1+\alpha}} \quad (9)$$

Es folgt aus unseren Erfahrungen mit Gasen, daß α — nach dem Vorhergehenden eine positive Größe — sehr klein ist. Auch folgt aus unserer Erfahrung, daß $a + a_1$ sehr nahezu der Einheit entsprechen muß in dem Gebiet der Werte von T , das praktisch durchforscht ist. Wir wollen nun schreiben

$$a + a_1 = T^\beta \quad (10)$$

was diese Bedingung erfüllt, wenn β eine sehr kleine Größe ist. Aus dieser Gleichung und der ersten von Gleichungen (7) erhalten wir dann

$$\left[\frac{\partial(Ta)}{\partial T} + a_1 = (1 + \beta) T^\beta = 0 \right]_{T=0} \quad (11)$$

Es folgt aus dieser Gleichung, daß β positiv ist. Hiernach können wir nun die Gasgleichung (9) schreiben:

$$p v^{1+\beta} = R T^{1+\beta},$$

wo α und β sehr kleine positive Größen sind.

Genauer können wir folgendermaßen vorgehen: Wir nehmen an, daß

$$a + a_1 = x_1 T^\beta + x_2 T^{c_2} + x_3 T^{c_3} + \dots, \quad (12)$$

wo numerisch $\beta > c_2 > c_3 \dots$. Dann kann ähnlich wie vorher gezeigt werden, daß $\beta, c_2, c_3 \dots$ positive Größen sind. Da $a + a_1$ positiv ist, unabhängig von dem Wert von T , so finden wir, daß auch $x_1, x_2 \dots$,

positive Größen sind. Da $a + a_1$ nahezu der Einheit gleich ist, so können die Ausdrücke abgesehen vom ersten vernachlässigt werden und wir können schreiben $x = 1$.

§ 3. Eigenschaften von Molekeln, Elektronen und Protonen in Verbindung mit der Gasgleichung

Aus der kinetischen Theorie der Gase haben wir unmittelbar

$$p v = \omega E, \quad (13)$$

wo E die kinetische Energie der Translation der Molekeln eines Mols des Gases und ω eine Konstante bedeuten. Diese Gleichung kann geschrieben werden

$$E = \frac{R T^{1+\beta}}{\omega v^a}, \quad (14)$$

indem man Gleichung (12) anwendet. Demnach nimmt die kinetische Energie mit steigendem Volumen bei konstanter Temperatur ab und bei unendlich großem Volumen wird die kinetische Energie Null. Wenn α sehr klein ist, wird die Abhängigkeit der Größe E vom Volumen v nur dann merklich werden, wenn v außerordentlich groß ist.

Wir wollen nun für p in Gleichung (2) aus Gleichung (12) den Wert einsetzen und erhalten:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \frac{\beta R T^{1+\beta}}{v^{1+a}}. \quad (15)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist positiv, weil β positiv ist, und demnach nimmt die innere Energie U des Gases mit der Zunahme des Volumens v zu. Wir haben aber gesehen, daß unter diesen Bedingungen die kinetische Energie der Translation abnimmt. Daraus folgt, daß eine Zunahme interatomischer innerer Energie stattfindet, entsprechend der Abnahme der kinetischen Energie und außerdem eine weitere Zunahme an interatomischer innerer Energie, die gegeben ist durch Gleichung (15). Diese Zunahme an Energie kann nur hergeleitet werden aus der umgebenden Strahlung. Wenn umgekehrt das Volumen vermindert wird, so muß ein Teil der interatomaren Energie in Strahlung umgewandelt werden. Dies Ergebnis gilt natürlich auch, wenn die Gasteilchen aus Elektronen oder Protonen bestehen. Nun muß die Emission innerer Energie als Strahlung durch ein Elektron oder Proton ein Vorgang sein, der sich von dem unterscheidet, wenn das Teilchen beschleunigt wird, weil in diesem Falle die Energie aus der kinetischen Energie des Teilchens stammt. Demnach kann das Elektron und das Proton auf zwei ganz verschiedene Arten strahlen.

Nach Gleichung (14) fällt die kinetische Energie eines Gases mit

Zunahme des Volumens oder der mittleren freien Weglänge. Wir könnten demnach, da die Wege der Gasteilchen nicht dieselbe Länge haben, erwarten, daß die längeren Wege einer kleineren Geschwindigkeit entsprechen. Wenn aber ein Teilchen nach einem Zusammenstoß seinen Weg beginnt, so „weiß“ es nicht, ob sein Weg lang oder kurz sein wird. Hieraus ergibt sich notwendigerweise, daß die Geschwindigkeit eines Teilchens über die freie Weglänge hin abnimmt, so daß die mittlere Geschwindigkeit um so geringer ist, je größer die Weglänge. Dies würde aber möglicherweise die kinetische Energie eines Gases auf Null vermindern, was nicht möglich ist. Demnach muß beim Zusammenstoß der Gasteilchen im Mittel eine Zunahme der Geschwindigkeit stattfinden. Dies kann jedoch nur dann eintreten, wenn die Abnahme der kinetischen Energie des Teilchens beim Durchlaufen ihrer freien Weglänge zu innerer Energie wird, die sich beim Zusammenstoß in potentielle Energie der Abstoßung verwandelt, und wenn diese wiederum in kinetische Energie der Translation übergeht. Dies Ergebnis ist offenbar auch anwendbar auf ein Gas, das aus Elektronen oder Protonen besteht.

Es scheint demnach, daß die innere Energie eines Elektrons oder Protons in potentielle Energie verwandelt werden kann und umgekehrt. Ein Elektron oder ein Proton kann also strahlende Energie absorbieren, die als innere Energie aufgespeichert wird und wiederum als Strahlung abgegeben werden kann, unabhängig von der Beschleunigung. Die mathematischen Folgerungen hieraus sind in einer Mitteilung in der Z. Phys. **63** (1930), 859 enthalten.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse in Verbindung mit den Eigenschaften der Elektronen und Protonen, die fast unmittelbar aus der Thermodynamik folgen, widersprechen nicht der Auffassung von DE BROGLIE und SCHRÖDINGER, daß das Elektron ein Paket von Strahlung sei. In der Tat, wenn ein Elektron so beschaffen ist, so ist die Möglichkeit der Absorption und Emission von Strahlung eine unmittelbare Folge. Wenn ein Paket von Strahlung so wie ein Elektron ein elektrisches Feld besitzen kann, so bedeutet dies, daß ein Teil der strahlenden Energie des Pakets in potentielle Energie des Feldes übergegangen ist. Demnach ist es natürlich, daß diese potentielle Energie wieder zu strahlender Energie des Pakets werden kann, oder wie ich es ausdrücke, daß sie in innere Energie verwandelbar ist, und zwar in umkehrbarer Weise.

Schenectady, N. Y., U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1930.

Die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus natürlichen aluminiumhaltigen Rohstoffen

Von VICT. I. SPITZIN und O. M. GWOSDEWA¹⁾

Gegenstand vorliegender Untersuchung ist die Feststellung von Bedingungen für die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus verschiedenen Rohstoffen (reine Tonerde, Bauxit, Kaolin usw.). Als Chlorierungsmittel wurden Chlor und Chlorwasserstoff gewählt. Es wurden auch Versuche zur Befreiung der Ausgangsstoffe von Eisen auf dem Wege einer Vorchlorierung mit HCl angestellt.

Als Ausgangsstoffe wurden Kaoline verschiedener Herkunft und Bauxit (TICHWINSK) verwendet. In den Rohstoffen wurde nur Al_2O_3 , SiO_2 und Eisen (in Fe_2O_3 umgerechnet) bestimmt, und zwar in ausgeglühter Substanz. Die verunreinigenden Verbindungen (CaO , TiO_2 usw.) machten nur Bruchteile von Prozenten aus und wurden in den Analysen vernachlässigt.

Tabelle 1 gibt die mittlere Zusammensetzung der von uns verwendeten Rohstoffe an.

Tabelle 1

Rohstoff und Fundort	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Hygroskop. H_2O	Konstitu- tions- H_2O u. org. Substanz
Rotbrauner Bauxit (Tichwinsk)	23,72	57,79	19,14	1,12	11,28
Kaolinton I (Gluchowetz) . . .	50,93	49,40	1,40	0,27	13,33
Kaolinton II (Turbow)	54,80	41,73	1,52	0,13	12,20
Kaolinton III (Losowik) . . .	54,93	44,37	0,85	0,78	11,90

Apparatur und Versuchsbedingungen

Die für die Versuche mit Chlor und Chlorwasserstoff zusammengestellte Apparatur war mit der durch den einen von uns, anlässlich einer anderen Arbeit²⁾ beschriebenen beinahe identisch. Eine Vervollständigung der Apparatur bildete eine elektrische Entstäubungsanlage (nach COTTRELL), die eine vollständigere Niederschlagung des Aluminiumchloridnebels bezweckte. Die Aluminiumchloridausbeute

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von E. KRONMANN.

²⁾ VICT. I. SPITZIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 337—366.

wurde in der Regel auf Grund des Al_2O_3 -Verlustes der chlorierten Substanz bestimmt. Ein direktes Auffangen und Wägen des gewonnenen Aluminiumchlorids würde bei den geringen Ausmaßen unserer Anlage große Fehler herbeiführen.

Bei Versuchen mit kleinen Substanzmengen wurden diese in bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühte Porzellanschiffchen eingewogen, welche ihrerseits in der Mitte des Porzellanrohres eines elektrischen Ofens aufgestellt wurden. Die Temperaturschwankungen dieser Zone betrugen nicht mehr als 10° . In den Versuchen mit Substanzmengen von 20 g wurden diese in einem Becherglas abgewogen und dann direkt in das Porzellanheizrohr eingefüllt, wobei an der erforderlichen Stelle ein dem Innendurchmesser des Rohres angepaßter Gummistopfen das Weitergleiten der Substanz verhinderte. Die Substanzprobe nahm genau die Mitte des Heizrohres ein.

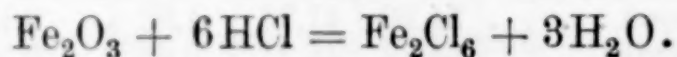
Um nach Abschluß der Versuche die Apparatur von überflüssigem Chlor oder Chlorwasserstoff zu befreien, wurde ein in einem mit P_2O_5 beschickten Turm getrockneter Luftstrom durchgeleitet. In manchen Versuchen wurde diese Operation unter entsprechender Erwärmung ausgeführt.

Der Kohlenstoff in den Gemischen wurde durch Ausglühen genau bestimmt. Am besten gelang dies in einem Porzellanschiffchen, das im Porzellanrohre im Ofen auf $700\text{--}800^\circ$ unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes erhitzt wurde.

Die Dauer eines Versuches betrug, wo nicht anders angegeben, 1 Stunde.

Befreiung der Rohstoffe von Eisen

Ferrioxyd reagiert mit Chlorwasserstoff bedeutend leichter als Tonerde und Kieselsäure. Die Reaktion folgt der Gleichung:



Wenn die Reaktion oberhalb 300° verläuft, so verflüchtigt sich das gebildete Ferrichlorid. Da den Bauxiten und Tonen das Eisen meistens in Form von Ferrioxyd beigemengt ist, so war zu erwarten, daß ein Erhitzen dieser Stoffe im HCl-Strome sie vom Eisen befreien wird. Dies würde eine weitere Verarbeitung der Produkte zu Aluminiumchlorid bedeutend erleichtern.

Um die Bedingungen für die Trennung des Eisenoxys zu untersuchen, haben wir Versuche bezüglich der Einwirkung von HCl auf ein künstlich hergestelltes Gemisch von chemisch reinem Al_2O_3 und Fe_2O_3 (im ungefähren Verhältnis des Bauxites) angestellt. Parallel

wurde auch Bauxit chloriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Mehrmaliges Chlorieren von Bauxit im HCl-Strome
Gasgeschwindigkeit 15 L/St.

Chlorierungsobjekt	Ver- suchs- dauer in Std.	Temp. in °C	Ein- waage in g	Fe ₂ O ₃ Gehalt in %	Fe ₂ O ₃ nach d. Ver- suche in %	Fe ₂ O ₃ Verlust in % d. ursprüngl. Gehalts	An- merkungen
1. Bauxit (ausge- glüht bei 400°)	2	900	4,58	19,14	7,14	63,16	Farbe vor d. Behandlung braunrot
2. Rückstand vom vorigen Versuche	1	970	4,00	7,14	6,88	64,05	
3. Rückstand vom vorigen Versuche	1	900	3,48	6,88	6,43	66,41	Farbe nach dem Glühen in Luft gelb- lich-weiß
4. Rückstand vom vorigen Versuche	1	900	3,16	6,43	6,40	66,56	
5. Künstl. Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ -Gemisch	2	400	1,3052	25,00	0,00	100,00	

Die Versuche zeigen also, daß ein künstlich hergestelltes Gemisch von Al₂O₃ und Fe₂O₃ mit Hilfe einer HCl-Behandlung bei 400° quantitativ getrennt werden kann. Das im Bauxit enthaltene Fe₂O₃ erfordert für seine Entfernung eine viel höhere Temperatur (900°). Das Sublimat des gebildeten Fe₂Cl₆ sammelt sich in den kälteren Rohrteilen in Form gut ausgebildeter Kristallschuppen an.

Das erste Glühen in HCl ergab einen Fe₂O₃-Verlust des Bauxits von 63,16%. Die weiteren Behandlungen führten bald zu einer Gewichtskonstanz, wobei der maximale Gewichtsverlust 66,56% des ursprünglichen Gehaltes betrug. Folglich ist ein Drittel des im Bauxit enthaltenen Eisens von HCl nicht angreifbar. Beim Chlorieren in Anwesenheit von Kohlenstoff verwandelt sich das Eisen in Chlorid mit dem Aluminium zugleich. Aus diesem Grunde haben wir für die weiteren Versuche als Rohstoff Kaolintone gewählt. Beim Tone verläuft der Enteisungsprozeß im HCl-Strome viel vollständiger, als beim Bauxit.

Das Chlorieren von Aluminiumoxyd

Als Ausgangsstoff benutzten wir feinkristallinisches und zur Entwässerung bei 800° geglühtes Aluminiumoxyd von Kahlbaum. Die

grundsätzlichen Bedingungen der Chlorierung von Aluminiumoxyd sind in einer besonderen Arbeit des einen von uns dargelegt worden¹⁾.

Die Einwirkung von Chlor und HCl auf Al_2O_3 beginnt bei derselben Temperatur von 800° . In Gegenwart von Kohlenstoff wird das Gleichgewicht fortdauernd verschoben, wodurch die Reaktion beschleunigt wird.

Eine Beschleunigung der Reaktion durch Kohlenstoff im Falle von Chlor wird bei derselben Temperatur — 800° — beobachtet, bei der die AlCl_3 -Bildung auch in Abwesenheit von Kohlenstoff zu beobachten ist. Bei Chlorwasserstoff wird eine Beschleunigung erst bei höheren Temperaturen beobachtet (900 — 1000°). Dies hängt anscheinend damit zusammen, daß bei den im ersten Reaktionsstadium sich einstellenden Konzentrationen von Sauerstoff, und dementsprechend auch Wasserdampf, die exothermische Reaktion der Bildung von CO rascher verläuft, als die endothermische Zersetzung von Wasserdampf.

Im folgenden werden weitere Daten angegeben, die die Einwirkung auch anderer Faktoren auf den Verlauf dieser Reaktionen klarmachen.

Zunächst wurde die Bedeutung des dem Al_2O_3 beigemischten Kohlenstoffmaterials untersucht. Es wurden Holzkohle, Ruß und Erdölkoks geprüft (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3

Einfluß der Kohlenstoffart auf die Chlorierungsgeschwindigkeit von Al_2O_3
 $T = 1000^\circ$

Kohlenstoffart	Gehalt an C im Gemisch in %	Chlorierendes Gas	Gasgeschwindigkeit in L/Std.	Einwaage des Gemisches in g	Gehalt an Al_2O_3 in g	Es reagierte Al_2O_3	
						in g	in %
Holzkohle .	51,13	HCl	17	0,8682	0,4243	0,4115	97,00
Ruß . . .	49,78	HCl	17	0,4580	0,2300	0,2050	89,11
Erdölkoks .	50,52	HCl	17	1,5658	0,7748	0,0572	7,39
Holzkohle .	50,58	Cl_2	10	1,8418	0,9102	0,8618	94,66
Ruß . . .	33,61	Cl_2	10	0,4856	0,3224	0,2778	86,16
Erdölkoks .	50,52	Cl_2	10	2,1210	1,0495	0,4305	41,01

Diese Versuche zeigen, daß unter denselben Bedingungen ein Gemisch von Al_2O_3 mit Holzkohle etwas besser reagiert als mit Ruß und bedeutend besser als mit Erdölkoks. Das erstere wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß die Al_2O_3 -Teilchen von Ruß umhüllt werden und hierdurch dem chlorierenden Gase den Zutritt zum Oxyd erschwert wird.

¹⁾ VICT. I. SPITZIN, I. c.

Bei den Gemischen mit Koks kann der schlechtere Erfolg der Chlorierung wohl dadurch erklärt werden, daß dieser schwerer als Holzkohle oxydiert wird und dadurch die Zersetzung von Wasserdampf verzögert wird.

Es ist zu bemerken, daß die Kohlenstoffart bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff von größerem Einfluß ist, als bei dem von Chlor.

Ferner ist untersucht worden, ob bei dem Chlorieren die theoretische Kohlenstoffmenge ausreicht.

Der theoretischen Rechnung gemäß sind für den Reaktionsverlauf 26,04 % Kohlenstoff im Gemisch mit Al_2O_3 erforderlich.

Tabelle 4

Einfluß der Kohlenstoffmenge auf die Chlorierungsgeschwindigkeit von Al_2O_3
 $T = 1000^\circ$

Verwendete Kohlenstoffart	Gehalt an C im Gemisch in %	Chlorierendes Gas	Gasgeschwindigkeit in L/Std.	Einwaage des Gemisches in g	Gehalt an Al_2O_3 in g	In Reaktion getreten Al_2O_3	
						in g	in %
Ruß . . .	33,16	HCl	12	0,6512	0,4353	0,1401	32,18
Ruß . . .	49,78	HCl	12	0,3040	0,1527	0,1171	76,68
Ruß . . .	33,61	Cl_2	10	0,4856	0,3224	0,2778	86,15
Holzkohle .	48,87	Cl_2	10	0,9603	0,4910	0,3926	80,00

Tabelle 4 zeigt, daß bei Erhöhung der Kohlenstoffmenge im Gemisch bei Verwendung von HCl die Reaktion bedeutend besser vor sich geht. Im Falle von Chlor dagegen ist ein Überschuß von Kohlenstoff nicht von besonderem Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Der Charakter des Tonerde-Kohlenstoffgemisches und der Einfluß der zugesetzten Bindemittel wurde von uns ebenfalls untersucht. In bezug auf die Aktivität des Chlorierungsprozesses wurden von uns zwei Tonerde-Kohlenstoffgemische geprüft: im ersten Falle ist das entsprechende Gemisch im Achatmörser sorgfältig gemischt und pulverisiert, im anderen — das ebenso hergestellte Gemisch mit einer Lösung von Kolophonium in Methylalkohol behandelt, dann getrocknet und unter Luftabschluß bei 700° verkocht worden. Die gewonnene poröse Masse wurde dann zerstückelt. Die vergleichenden Chlorierungsversuche sind in Tabelle 5 und 6 zusammengefaßt worden.

Aus Tabelle 5 folgt, daß das Zusammenpressen des Gemisches von Tonerde und Kohle den Reaktionsverlauf mit HCl nicht verschlechtert, sondern sogar noch verbessert. Im großen sind Briketts viel bequemer als Pulver zu handhaben. Zu denselben Schlußfolge-

rungen gelangten wir auch bei der Behandlung mit Chlor. Die entsprechenden Zahlen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Einfluß der Mischungsart von Tonerde und Kohle
auf die Chlorierungsgeschwindigkeit mit HCl. Gasgeschwindigkeit 17 L/Std.
 $T = 1000^{\circ}$

Mischungs- art	Kohlenstoff- gehalt in %	Gemisch- Einwaage in g	Al ₂ O ₃ -Gehalt in g	In Reaktion getreten Al ₂ O ₃	
				in g	in %
Pulver. . .	65,64	3,4238	1,1764	0,5973	50,81
Briketts . .	55,61	3,2452	1,4405	0,8165	56,68

Tabelle 6

Einfluß der Mischungsart von Ton (Ton 1) mit Kohle
auf die Chlorierungsgeschwindigkeit mit Chlor. Gasgeschwindigkeit 10 L/Std.
 $T = 1000^{\circ}$

Mischungs- art	Kohlenstoff- gehalt in %	Gemisch- Einwaage in g	Al ₂ O ₃ -Gehalt in g	In Reaktion getreten Al ₂ O ₃	
				in g	in %
Pulver. . .	33,32	20	6,587	4,871	73,94
Briketts . .	30,83	20	6,884	5,674	82,44

Ferner wurde der Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf den Reaktionsverlauf untersucht (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7

Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf den Verlauf der Chlorierung
des Tonerde-Kohlenstoffgemisches. $T = 1000^{\circ}$

Chlorierendes Gas	Gas- geschwin- digkeit in L/Std.	Kohlenstoff- gehalt des Gemisches in %	Einwaage in g	Al ₂ O ₃ - Gehalt in g	In Reaktion getreten Al ₂ O ₃	
					in g	in %
HCl	5	49,80	3,9920	2,0043	0,4249	21,19
HCl	12	49,78	0,3040	0,1527	0,1171	76,69
HCl	17	51,13	0,8682	0,4243	0,4115	97,00
Cl ₂	5	50,30	0,5974	0,2969	0,2589	87,20
Cl ₂	10	50,30	0,9603	0,4773	0,3926	82,25

Die Versuche zeigen, daß eine Verstärkung des Gasstromes einen besseren Reaktionsverlauf nur im Falle von HCl herbeiführt, bei Anwendung von Chlor ist die Gasgeschwindigkeit beinahe bedeutungslos.

Um aufzuklären, welche Umstände die Chlorierung mit HCl bei Verkleinerung der Kohlenstoffmenge im Gemische und bei Verlang-

samung des Gasstromes verzögern (bei den Versuchen mit Chlor war dies nicht zu beobachten), haben wir Versuche mit drei aneinandergereihten Schiffchen angestellt. Die Temperaturen wurden über sämtliche Schiffchen gemessen, die Abweichungen betrugen nicht mehr als 10°.

Tabelle 8

Einwirkung von HCl auf mit Holzkohle gemischtes Al_2O_3
in reihenweise aufgestellten Schiffchen. $T = 1000^\circ$

Versuchsbedingungen	Nr. des Schiffchens	Gasgeschw. in L/Std.	Kohlenstoffgehalt d. Gemisches in %	Einwaage in g	Al_2O_3 -Gehalt in g	In Reaktion getreten Al_2O_3	
						in g	in %
3 Schiffchen in Reihe	1	17	51,13	0,8682	0,4243	0,4115	97,03
	2			0,8084	0,3951	0,1871	47,35
	3			0,3978	0,1944	0,0024	1,23
Ebenso	1	12	33,16	0,6512	0,4353	0,1401	32,30
	2			0,4049	0,2707	0,0313	11,56
	3			0,3258	0,2178	0,0000	0
2 Schiffchen mit einer Kohlenzwischenlage	1	15	51,13	0,7052	0,3446	0,2574	74,69
	2			0,8598	0,4202	0,3530	84,00
Ebenso	1	15	51,13	1,0714	0,5236	0,4266	81,47
	2			1,1904	0,5818	0,5076	87,24

Aus Tabelle 8 (Versuch 1 und 2) folgt, daß der Inhalt des ersten Schiffchens am besten mit HCl reagiert, in den beiden folgenden ist die Ausbeute bedeutend schlechter.

Verlangsamung des Gasstromes verschlechtert im allgemeinen den Reaktionsverlauf und äußert sich hier in einer noch stärkeren Zurückdrängung der Reaktion in dem zweiten und dritten Schiffchen. Um die Ursachen des schlechten Reaktionsverlaufes in den zwei letzten Schiffchen festzustellen, haben wir Versuche mit zwei Schiffchen angestellt, zwischen denen eine Lage Holzkohle untergebracht war. 5 g Kohle in Gestalt eines groben Pulvers (etwa 1 mm Durchmesser) wurden in der Mitte der Erhitzungszone des Rohres derartig eingefüllt, daß der gesamte Querschnitt des Rohres ausgefüllt war (Tabelle 8, Vers. 3 und 4).

Zweifelloos stellt der im ersten Reaktionsstadium sich bildende Wasserdampf den hemmenden Faktor dar. Das Einsetzen der Kohlenzwischenlage erleichtert seine Entfernung aus dem Gase und verbessert die Ausbeute. Feuchtes HCl ist im allgemeinen weniger aktiv gegenüber Al_2O_3 als trockenes. Dieser Umstand erklärt auch eine merkliche Besserung des Reaktionsverlaufes bei Verstärkung des Gasstromes, da ja hierbei der HCl-Überschuß stark wächst und die Wasser-

dampfkonzentration entsprechend sinkt. Die positive Wirkung des Kohlenüberschusses wird ebenfalls verständlich, da ja hierbei der Kontakt zwischen Wasserdampf und der ihn zersetzenden Kohle intensiver wird.

Die Versuche über die Einwirkung von Chlor auf drei serienweise aufgestellte Schiffchen mit einem Gemisch von Al_2O_3 und Kohle ergaben ganz andere Resultate, als die mit Chlorwasserstoff. Die Versuche wurden bei 900° ausgeführt, damit die Chlorierung nicht zu energisch wurde (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9

Chlorieren eines Gemisches von Al_2O_3 mit Kohle im Cl_2 -Strome
Gasgeschwindigkeit – 6 L/Std. 3 Schiffchen reihenweise aufgestellt. $T = 900^\circ$
Kohlenmenge im Gemisch – 49,30%

Versuchsbedingungen	Nr. des Schiffchens	Einwaage in g	Al_2O_3 -Menge in g	In Reaktion getreten Al_2O_3	
				in g	in %
3 Schiffchen in Reihe	1	0,5826	0,2847	0,1809	63,19
	2	0,5176	0,2530	0,1716	67,82
	3	0,5800	0,2834	0,2110	74,45
Ebenso	1	0,7210	0,3524	0,1382	39,21
	2	0,5814	0,2841	0,1473	51,84
	3	0,3214	0,1571	0,0897	57,09
2 Schiffchen mit Kohlenzwischenlage	1	0,5624	0,2748	0,0924	33,62
	2	0,5396	0,2637	0,1439	54,57

Hier wird gar kein Sinken der Aktivität von Chlor beim Übergang von einem Schiffchen zum anderen, sondern wider Erwarten sogar eine etwas schwächere Einwirkung auf den Inhalt des ersten Schiffchens beobachtet.

Diese energische Wirkung von Chlor, dem Aluminiumchlorid-dämpfe beigemennt sind, beobachten wir auch beim Chlorieren von Tonen (vgl. Tabelle 21). Vermutlich ist das Chlorieren eine autokatalytische Reaktion.

Aus den Versuchen folgt, daß der im ersten Reaktionsstadium zwischen Al_2O_3 und Cl_2 sich bildende Sauerstoff rasch und vollständig vom Kohlenstoff entfernt wird und ein Verzögern der Reaktion infolgedessen nicht stattfindet.

Das Einführen einer Kohlenzwischenlage hat hier deswegen keine solche Wirkung wie beim Chlorwasserstoff. Der beobachtete Zuwachs des Al_2O_3 -Verlustes im Schiffchen hinter der Kohlenzwischenlage entspricht vollständig der auch ohne Zwischenlage erreichten Größe (Tabelle 9, Versuch 2 und 3).

Ebenso wie in den Versuchen mit HCl üben in unseren Versuchsbedingungen mit kleinen Substanzeinwaagen die endgültigen Reaktionsprodukte (CO usw.) keine hemmende Wirkung auf den Reaktionsverlauf aus. Diese Wirkung wird aber verständlicherweise bei größeren Konzentrationen der Reaktionsprodukte sowohl bei Cl_2 wie auch bei HCl zu beobachten sein.

Es wurde auch die Einwirkung eines Luftzusatzes zum Chlorwasserstoff untersucht. Mit Hilfe von H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknete Luft wurde durch einen Dreiwegehahn eingeleitet. Im ersten Versuch wurde die Luft 25 Minuten nach Beginn der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Mischung zugesetzt. Das Durchleiten von Luft dauerte 5 Minuten, wonach eine Behandlung mit HCl folgte. Im zweiten Versuche wurde das Durchleiten von Luft nur 30 Sekunden fortgesetzt. Die sonstigen Versuchsbedingungen entsprachen dem Versuch 1. Im dritten Versuche wurde Luft gleichzeitig mit Chlorwasserstoff eingeleitet, und zwar $2\text{--}3\text{ cm}^3/\text{Min.}$ (die im Laufe von 1 Stunde durchgeleitete Menge betrug 150 cm^3). Im vierten Versuche wurde das Chlorieren zum Vergleiche mit reinem Chlorwasserstoff geführt.

Tabelle 10

Chlorieren eines Gemisches von Al_2O_3 mit Kohle im HCl-Strome mit Luftzusatz, Gemisch zuvor brikettiert und bei 700° geglüht

Versuchsbedingungen Dauer	Gasgeschwindigkeit	Gemisch- einwaage in g	Al ₂ O ₃ -Menge im Gemisch		In Reaktion getreten Al ₂ O ₃	
			in g	in %	in g	in %
1 Std. 30 Min.	18	3,5054	1,5560	42,39	0,1997	12,80
1 Std. 30 Min.	18	3,6552	1,6494	42,39	0,0694	4,20
1 Std.	18	3,3524	1,4210	42,39	0,1282	9,02
1 Std. 30 Min.	17	3,2454	1,3757	42,39	0,8165	59,35

Wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, wirkt der Luftzusatz negativ auf den Chlorierungsprozeß von Al_2O_3 im HCl-Strome ein.

Für den Vergleich der Chlorierungsergebnisse des Al_2O_3 -Kohlegemisches mit Chlor und Chlorwasserstoff wurde Tabelle 11 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Chlorierungsversuche der Gemische von Al_2O_3 mit Kohlenstoff sind also folgendermaßen zusammenzufassen. Der für das Gemisch verwendete Kohlenstoff soll leicht oxydierbar sein, Holzkohle ist am geeignetsten. Aus den früher von SPITZIN angegebenen Gründen ist beim Arbeiten mit großen Einwaagen Chlorwasserstoff weniger aktiv als Chlor.

Tabelle 11

Vergleichende Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff
auf ein Al_2O_3 -Kohlegemisch. $T = 1000_0$

Chlorie- rungs- objekt	Versuchsbedingungen				Zusammensetzung des Gemisches			In Reaktion getreten Al_2O_3		
	Chlo- riergas	Dauer in Std.	Gas- geschw. L/Std.	worin die Subst.	Kohle in %	Ein- waage in g	Al_2O_3 in g	in g	in %	in %/Std.
Al_2O_3 mit Holzkohle	HCl	1	12	Schiff- chen	49,78	0,3010	0,1527	0,1171	76,73	76,73
ebenso	Cl_2	1	10	„	50,58	1,9138	0,9102	0,8618	94,68	94,68
Al_2O_3 mit Holzkohle	HCl	1	20	Heiz- rohr	50,58	19,00	9,389	1,569	16,71	16,71
Rück- stand von Vers. 3	HCl	2	20	„	54,00	16,00	7,360	2,190	29,75	14,87
Al_2O_3 mit Holzkohle	Cl_2	$1\frac{1}{2}$	10	„	49,79	20,00	10,040	9,863	98,23	65,48

Durch Vergrößern der Kohlenmenge und Verstärken des Gasstromes kann bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff Verbesserung der Ausbeute erreicht werden. Beim Chlor reicht die theoretische Kohlenmenge aus. Brikettieren des Gemisches erleichtert die Arbeit, ohne die Reaktionsfähigkeit des Gemisches zu beeinträchtigen.

Das Chlorieren von Tonen

Trotzdem das Kaolin bei ausreichend hohen Temperaturen in seine Bestandteile — Tonerde und Kieselsäure — zerfällt, verläuft die Chlorierung nicht so, als ob bei diesen Temperaturen ein mechanisches Gemenge der beiden Bestandteile vorläge. Die Wirkung von Chlor auf mit Kohle gemischtes Al_2O_3 und SiO_2 beginnt bei verschiedenen Temperaturen.

Den Angaben von SEWARD und KÜGELGEN¹⁾ gemäß beginnt die Reaktion zwischen mit Kohle gemischtem Al_2O_3 und Chlor bei 500_0 , und zwischen dem Gemisch von SiO_2 mit Kohle und Chlor — bei 900_0 . WASMUTH²⁾ gab hierfür die Temperaturen von 700_0 und 850_0 an. Zuletzt hat V. J. SPITZIN³⁾ für $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ die Temperatur von 800_0 und für $\text{SiO}_2 + \text{C}$ — 1000_0 gefunden. Alle genannten Verfasser stimmen darin überein, daß bei einer bestimmten Temperatur (z. B.

¹⁾ SEWARD u. KÜGELGEN, Amer. Pat. 1147836.

²⁾ R. WASMUTH, Z. angew. Chem. **43** (1930), 98.

³⁾ VICT. I. SPITZIN, l. c.

1000°) das Chlorieren von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ rascher verläuft, als das von $\text{SiO}_2 + \text{C}$.

Dementsprechend schien es auf den ersten Blick am zweckmäßigsten, das Chlorieren von Kaolin bei Temperaturen oberhalb seiner Dissoziationstemperaturen auszuführen, um in erster Linie die Tonerde zu zwingen, sich umzusetzen. Die Tatsachen haben aber diese Annahme nicht bestätigt. Bereits QUANTIN¹⁾ hat nachgewiesen, daß durch das Chlorieren (Einwirkung der Dämpfe von CCl_4 oder eines Gemisches von CO und Cl_2) von Kaolinen bei Rotglut die in ihnen enthaltene Kieselsäure energisch mit Chlor in Verbindung tritt, während reine Kieselsäure sich den genannten Stoffen gegenüber ziemlich träge verhält, indem sie nur Spuren von SiCl_4 bildet. Der späteren, insbesondere der Patentliteratur, ist es zu entnehmen, daß die im natürlichen Bauxit enthaltene Kieselsäure gleichzeitig mit der Tonerde sich mit Chlor verbindet²⁾, aus welchem Grunde die Kondensationsanlagen mit besonderen Kammern zum Sammeln von SiCl_4 ausgestattet werden mußten. WORONIN und GALINKER³⁾ haben bei Beschreibung ihrer Versuche zur Gewinnung von wasserfreiem Al_2Cl_6 aus Tonen von Tschasow-Jar auch darauf hingewiesen, daß das Chlorieren derselben gleichzeitig AlCl_3 und SiCl_4 ergibt, wobei nur etwa 45% des verwendeten Chlors vom Aluminium verbraucht werden.

Tabelle 12 enthält die Ergebnisse unserer Versuche, in deren Verläufe zwei Tonproben im Temperaturbereiche von 600° bis 1000° chloriert wurden.

Die verwendeten Gemische von Ton und Kohle enthielten 25 bis 30% Kohle, ähnlich den in Amerika üblichen.⁴⁾ Diese Menge entspricht ungefähr der zur Überführung von Ton in Chloride von der Theorie verlangten.

Bei unseren sämtlichen Versuchen wurde das Erscheinen des Al_2Cl_6 -Nebels in der elektrischen Staubkammer bei etwa 560° beobachtet. Aus diesem Grunde stellten wir Versuche bei Temperaturen von 600° aufwärts an, welchen Punkt wir als den praktischen Reaktionsbeginn betrachteten. Unterhalb dieser Temperatur verläuft die Reaktion kaum merklich.

¹⁾ H. QUANTIN, Compt. rend. 106 (1888), 1074—1076.

²⁾ GIN, Fr. Pat. 334132; SEWARD u. E. KÜGELGEN, Amer. Pat. 1147836; WEANER, Amer. Pat. 1300205 und 1296575.

³⁾ N. N. WORONIN u. I. S. GALINKER, Journ. chem. Ind. (russ.) 7 (1930), 143—149.

⁴⁾ A. M. McAFFEE, Ind. Eng. Chem. Nr. 7 (1929), 670.

Der Tabelle 12 ist es zu entnehmen, daß bei höheren Temperaturen die Menge der in Reaktion getretenen Tonerde wächst, daß aber gleichzeitig auch die Kieselsäure energischer zu reagieren beginnt.

Dieser Umstand ist sehr ungünstig, da ja sämtliche Rohstoffe, die für die Gewinnung von wasserfreiem Al_2Cl_6 in Frage kommen können, kieselsäurehaltig sind, insbesondere aber das in reichlicher Menge vorhandene Material — die Tone. Das sich bildende SiCl_4 kann nur in beschränktem Maße Verwendung finden, während zu seiner Bildung große Chlormengen verbraucht werden. WORONIN und GALINKER bezweifeln infolgedessen die Rentabilität der Gewinnung von wasserfreiem Al_2Cl_6 auf dem Wege der direkten Chlorierung von Tonen. Einen Ausweg würde die Schaffung derartiger Bedingungen bilden, bei denen die Kieselsäure der Tone entweder gar nicht mit Chlor in Verbindung trete, oder zumindest ihre Aktivität dem chlorierenden Stoffe gegenüber sich vermindere.

Tabelle 12

Chlorieren von Ton 1 und Ton 2 bei verschiedenen Temperaturen
 Ton 1. Gasgeschwindigkeit = 10 L/Std. Einwaage des Ton-Kohlegemisches 20 g
 Kohlenstoffmenge = 6,664 g. Tonmenge = 13,336 g. Al_2O_3 = 6,587 g
 SiO_2 = 6,749 g
 Ton 2. Einwaage des Gemisches = 20 g. Kohlenstoff = 5,42 g
 Ton = 14,58 g. Al_2O_3 = 6,08 g. SiO_2 = 8,00 g

Chlorierungs- objekt	Temp. in °C	Zusammensetz. d. Rückstand.				In Reaktion getreten				
		Gesamt- gew. in g	Ton- rück- stand in g	Al_2O_3 in g	SiO_2 in g	Al_2O_3		SiO_2		Al_2O_3 : SiO_2
Ton 1	700	13,58	7,461	3,161	3,419	3,426	52,00	3,330	49,34	1,05
	800	12,55	7,135	2,880	3,923	3,707	56,27	2,826	41,87	1,34
	900	9,56	4,875	1,996	2,879	4,591	69,09	3,870	57,39	1,20
	1000	7,50	4,288	1,716	2,572	4,871	73,94	4,177	61,89	1,19
Ton 2	600	15,30	11,113	4,445	6,352	1,635	26,90	1,648	20,60	1,30
	700	13,38	8,430	3,290	5,334	2,890	47,53	2,666	33,32	1,40
	800	8,29	6,078	2,905	5,135	3,175	52,22	2,865	35,81	1,46
	900	6,22	4,826	2,199	3,860	3,890	64,00	4,140	51,75	1,23
	1000	6,60	5,270	1,820	3,350	4,260	70,06	4,650	58,12	1,20

Um der Lösung dieses Problems näherzutreten, haben wir uns bemüht, zunächst die Ursachen des verschiedenartigen Verhaltens von freier und gebundener Kieselsäure aufzuklären.

Den Einfluß der anwesenden Tonerde kann man zweifach deuten: entweder beschleunigt sie katalytisch die Reaktion zwischen SiO_2 , C und Chlor, oder das gebildete AlCl_3 wirkt entsprechend der Reaktion

$4\text{AlCl}_3 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{SiCl}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ auf die Kieselsäure ein. Zur Klarstellung dieser Frage haben wir die nachstehenden Versuche angestellt.

Es wurde ein Gemisch von Al_2O_3 und SiO_2 mit Kohle hergestellt, dessen Zusammensetzung ungefähr derjenigen einer unserer Tonproben mit Kohle entsprach. Beide Gemische wurden unter gleichen Versuchsbedingungen mit Chlor bei 1000° behandelt (vgl. Tabelle 13).

Den Versuchen gemäß reagieren im künstlichen Gemisch Al_2O_3 und SiO_2 gleich. Im Ton wird eine etwas energischere Reaktion seiner Bestandteile beobachtet. Die Anwesenheit von Al_2O_3 bildet also in der Tat den Faktor, der auf den Reaktionsverlauf von Einfluß ist. Ferner wurde die Einwirkung von AlCl_3 -Dämpfen auf SiO_2 und umgekehrt die von SiCl_4 -Dämpfen auf Al_2O_3 bei derselben Temperatur (1000°) untersucht.

Al_2O_3 wurde direkt in das Rohr eingefüllt. Chlorgas wurde über erhitztes Silicium geleitet und die sich bildenden SiCl_4 -Dämpfe passierten eine Al_2O_3 -Schicht bei 1000° . Der Versuch dauerte 1 Stunde bei einer Gasgeschwindigkeit von 10 Liter/Std.

Nach Abschluß des Versuches wurde Kohlensäure unter Erwärmen zur Verdrängung der absorbierten SiCl_4 -Dämpfe und des Chlors durchgeleitet. Der Rückstand des Al_2O_3 enthielt 2,7% SiO_2 .

Das Erhitzen von Kieselsäure in AlCl_3 -Dämpfen erfolgte ähnlich. AlCl_3 wurde auf dem Wege des Durchleitens von Chlor über einem Gemisch von Al_2O_3 und Kohle gewonnen. Das mit AlCl_3 beladene Gas passierte weiter eine in das Porzellanrohr eingefüllte Schicht von SiO_2 (durch Zersetzung von chemisch reinem H_2SiF_6 mit Ammoniak gewonnen).

Die Temperatur der beiden Öfen während der Versuche betrug 1000° , die Gasgeschwindigkeit — 10 Liter/Std., die Versuchsdauer — 1 Stunde. Die Kieselsäure wurde gleich nach dem Chlorieren im CO_2 -Strome geglüht. Eine Analyse derselben nach dem Versuche hat einen Al_2O_3 -Gehalt von 0,6% nachgewiesen.

Wenn also die untersuchten Chloride und Oxyde miteinander in Reaktion treten, so ist dies eher zwischen SiCl_4 und Al_2O_3 , als zwischen AlCl_3 und SiO_2 zu beobachten. Die Annahme, daß die Einwirkung von AlCl_3 auf SiO_2 Ursache der beschleunigten Gegenwirkung zwischen SiO_2 , Cl_2 und C bildet, wird also hinfällig. Indem I. E. ADADUROW¹⁾ die Literaturangaben über den Zerfallsprozeß von Kaolin beim Glühen diskutiert und diesen Daten die chemische Aktivität der Zerfallsprodukte gegenüberstellt, kommt er zum Schluß, daß das sich bei

¹⁾ I. E. ADADUROW, Journ. chem. Ind. (russ.) 5 (1928), 1288—1292.

darauf hin, daß SiO_2 , welches mit Chlor träge reagiert, thermochemischen Betrachtungen gemäß, ebenso gut reagieren müßte, wie Al_2O_3 . Pulverisierung von SiO_2 beschleunigt ganz bedeutend die Reaktion, was Grund zur Annahme war, daß es unter geeigneten Bedingungen gelingen wird, die Trägheit von SiO_2 zu überwinden und es zur energischen Gegenwirkung mit Chlor zu zwingen.

Die Gewinnung von wasserfreiem Al_2Cl_6 aus Tonen ist dementsprechend auf die Aufgabe zurückzuführen, das bei der Zersetzung des Tones sich bildende SiO_2 aufs neue zu passivieren. Zu diesem Behufe haben wir die nachstehenden Verfahren geprüft. Das erste stützte sich auf die Beobachtungen von V. I. SPITZIN, daß die durch Zerreiben in einem Achatmörser aktivierte Kieselsäure beim Glühen im HCl -Strome ihre Aktivität rasch einbüßt. Aus diesem Grunde wurde die Chlorierung von Tonen sowohl mit Chlorgas, wie auch mit Chlorwasserstoff und Gemischen beider unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Andererseits untersuchten wir aber auch die Einwirkung der Produkte der Chlorierung von Tonen (d. h. AlCl_3 und SiCl_4) auf das Chlorieren von Tonen. Vom selben Standpunkte wurde auch das Chlorieren von Tonen mit einem Gemisch von $\text{CO} + \text{Cl}_2$ studiert, da ja dieses Gemisch im Verlaufe der Reaktion entsteht, nachdem ein Teil des Chlors für die Bildung von Chloriden verbraucht wurde.

Da es unsere Aufgabe war, das Chlorieren von Kieselsäure möglichst zu verhindern, so wird im folgenden das prozentuelle Verhältnis der in Reaktion getretenen Mengen Al_2O_3 und SiO_2 als besonderes Merkmal des Reaktionsverlaufes betrachtet. Insbesondere folgt aus Tabelle 12, daß bei der Behandlung mit Chlor bei 800° dieses Verhältnis im Vergleiche mit anderen Temperaturen am größten ist. Aus diesem Grunde wurde die Mehrzahl der weiteren Versuche bei 800° ausgeführt. Die Ergebnisse der Versuche zur Zurückdrängung der Menge der in Reaktion tretenden Kieselsäure werden weiter unten angeführt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Ton

Als Ausgangsstoff wurde Ton I im Gemisch mit Holzkohle (etwa 50% des Gemisches) gewählt. Das Gemisch wurde mit einer Lösung von Kolophonium in Methylalkohol behandelt, zu Briketts geformt und bei $700\text{--}800^\circ$ geglüht.

Für die Versuche wurden je 20 g des Gemisches, die unter Vorichtsmaßregeln direkt in der Mitte des Porzellanheizrohres eingefüllt wurden. Auf der ganzen Länge der Substanzmasse (10—12 cm) blieb

die Temperatur konstant. Die sich während der Reaktion bildenden Chloride wurden vom Chlorstrom aus der Reaktionssphäre fortgetragen und setzten sich zum Teil im kalten Rohrende und zum Teil im besonderen Empfänger nieder. Dieser letztere bestand aus einem Vorstoß und einer elektrischen Staubkammer nach COTTRELL.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der mehrmaligen Chlorierung einer Substanzmenge im HCl-Strome angeführt. Nach jedem Erhitzen wurde das Gemisch dem Rohre entnommen, in einem Glase mit Korkstopfen durchgemischt und eine Probe zur Analyse verwendet. Zweck des Versuches war aufzuklären, wie sich im Laufe der Zeit die Bestandteile des Tones beim Chlorieren verhalten.

Während der ersten Stunde verläuft die Reaktion auf Kosten der im Ton enthaltenen Tonerde, die Kieselsäure nimmt an der Reaktion nicht teil. Im Laufe der nächsten 2 Stunden sinkt die Aktivität der Tonerde, während die Kieselsäure fast ebenso wie die Tonerde chloriert wird und diese Aktivität auch während der nächsten Versuche 3 und 4 beibehält.

Beide Oxyde weisen in den Versuchen 2, 3 und 4 einen konstanten Gewichtsverlust bei der Reaktion auf.

Erhöhen der Temperatur beschleunigt die Reaktion für Al_2O_3 , zugleich aber auch für SiO_2 . Vergleichende Daten über die Reaktion mit HCl werden in Tabelle 15 für Ton II bei Temperaturen von 1000° und 1200° angegeben.

Aus einer Gegenüberstellung der Tabelle 12, 14 und 15 ist in erster Linie, ebenso wie es im Falle von reinem Al_2O_3 beobachtet wurde, langsamerer Reaktionsverlauf mit HCl, als mit Chlor, zu ersehen. Beispielsweise reagieren bei einstündiger Behandlung des Ton-Kohlegemisches mit Chlorwasserstoff bei 1000° nur 22% (Tab. 14) mit Chlor dagegen nur etwa 74 % (Tabelle 12).

Gleichzeitig, insbesondere aber während der ersten Versuchsstunde, ist die Menge der in Reaktion getretenen Kieselsäure sehr klein und schwankt zwischen 0 (Tabelle 14) und 1,85% (Tabelle 15). Im Laufe der Zeit tritt auch Kieselsäure in Reaktion, allerdings langsamer als bei der Behandlung mit Chlor.

Diese Beobachtungen führten zum Versuch der Behandlung von Tonen mit einem Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoff in verschiedenen Mengen und unter verschiedenen Bedingungen, die unter Beibehaltung der Passivität von Kieselsäure die Aktivität von Tonerde aufrechterhalten sollten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 16 und 17 zusammengefaßt.

Tabelle 14

Mehrmaliges Erhitzen von Ton I mit Kohle im HCl-Strome. Gasgeschwindigkeit = 20 L/Std. T = 1000°

Versuchs- dauer in Std.	Ein- waage in g	Gehalt des Ge- mischen an C %	Gehalt an Ton in g	Gewicht des Rück- standes in g	Gehalt des Rück- standes an Al_2O_3		Gehalt des Rück- standes an SiO_2		In Reaktion getreten					
					in g	in %	in g	in %	Al_2O_3 in g	Al_2O_3 in %	SiO_2 in g	SiO_2 in %	$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$	
1	20,0	30,85	13,83	12,50	5,32		7,18		1,51	22,25	0	0		1,21
2	15,0	30,53	10,42	7,40	2,96		4,44		0,71	16,13	0,80	13,30		1,86
2	9,5	30,21	6,63	5,24	2,10		3,02		0,27	10,37	0,48	12,06		1,31
2	6,1	27,87	4,40	3,08	1,18		1,89		0,29	16,50	0,32	12,60		1,22
Zusammensetzung des Ausgangstones In Reaktion getreten binnen 7 Stunden						49,40		50,93	4,91	71,82	4,10	58,57		

Tabelle 15

Erhitzen eines Gemisches von Ton II mit Kohle im HCl-Strome. Gasgeschwindigkeit = 20 L/Std.

Temperatur in ° C	% Kohle im Rück- stand	C-freier Rückstand enthält				In Reaktion getreten				Al ₂ O: SiO ₃
		Al ₂ O ₃		SiO ₂		Al ₂ O ₃		SiO ₂		
		in g	in %	in g	in %	in g	in %	in g	in %	
1000	25,22	5,30	39,64	7,85	58,82	0,78	12,82	0,15	1,85	7,00
1200	25,61	4,23	38,00	6,40	57,57	1,85	30,42	1,60	20,00	1,52

Tabelle 16

Chlorieren eines Gemisches von Ton I mit Kohle im HCl-Cl₂-Gemische. Einwaage 20 g. T' = 1000⁰

Geschwindig- keit in L/Std.		Zusammensetzung des Gemisches				Zusammensetzung d. Rückstandes				In Reaktion getreten				
		Kohle in %	Ton in g	Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g	Gesamt- gew.	Ton in g	Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g	Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g	Al ₂ O ₃ :SiO ₂ in g		
7,5	3	30,83	13,834	6,884	6,950	15,35	10,41	4,580	5,830	2,304	33,47	1,120	16,10	2,07
5	5	30,83	13,834	6,884	6,950	11,60	8,06	3,385	4,675	3,499	50,82	2,275	32,73	1,55
3	7,5	37,88	12,424	6,137	6,287	8,20	4,58	1,953	2,513	4,184	68,17	3,674	58,43	1,16

Tabelle 17

Abwechselndes Chlorieren im HCl- und Cl₂-Strome mit verschiedener Dauer. Einwaage = 20 g. T' = 1000⁰

Chlo- rierungs- objekt	Versuchs- bedingungen	Gesamt- dauer in Std.	Gas- geschwindigkeit		Zusammensetzung d. Einwaage			Ton- rück- stand in g	In Reaktion getreten			
			HCl	Cl ₂	Ton- gesamtmenge	Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g		Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g	Al ₂ O ₃ : SiO ₂	
Ton 2 + Kohle	HCl — 5 Min. Cl — 15 Min.	1	18	10	14,58	6,080	6,51	3,69	60,69	3,92	49,00	1,23
Ton 1 + Kohle	HCl — 30 Min. Cl — 30 Min.	1	17	10	12,424	6,137	6,932	3,434	56,00	2,263	36,00	1,55
Ton 1 + Kohle	HCl · 30 Min. Cl — 30 Min.	2	18	10	12,66	6,250	3,71	4,89	78,24	4,42	64,26	1,21

Tabelle 18

Chlorieren von Tongemischen im mit HCl verdünnten Cl₂-Strome bei 800⁰. Gasgeschwindigkeit = 10 L/Std. Einwaage 20 g

Chlorierungs- objekt	Tem- peratur in °C	Zusammensetzung der Einwaage			Ton- rück- stand in g	In Reaktion getreten				
		Kohle in %	Ton in g	Al ₂ O ₃ in g		SiO ₂ in g	Al ₂ O ₃ in g	SiO ₂ in g	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ in %	
Ton 1 mit Kohle	15	33,32	13,336	6,587	6,454	3,995	60,65	2,887	42,77	1,41
Ton 2 mit Kohle	40	27,10	14,580	6,080	6,850	3,580	58,88	3,860	48,25	1,22

Den Tabellen ist es zu entnehmen, daß ein Zusatz von Chlor tatsächlich die Reaktion verstärkt, was aber mehr auf Kosten der Kieselsäure stattfindet. Die prozentuellen Verhältnisse der in Reaktion getretenen Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 sinken bei wachsendem Chlorzusatz. Bei 25% Chlorwasserstoff im Gasgemische reagieren beide Bestandteile des festen Gemisches ebenso wie mit reinem Chlor (etwa 1,2:1), obwohl die Ausbeute im allgemeinen schlechter ist als mit reinem Chlor. Da mit reinem Chlor die günstigsten Verhältnisse der in Reaktion getretenen Mengen Al_2O_3 und SiO_2 bei 800° zu beobachten waren, wurde die Behandlung von Ton mit dem Gasgemisch bei derselben Temperatur versucht. Das Chlor wurde durch eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure geleitet unter nachträglicher Trocknung mit Schwefelsäure (vgl. Tabelle 18); im ersten Versuche betrug die Temperatur der Salzsäure 15°, im zweiten wurde sie auf 40° gebracht.

Bei 800° verläuft die Reaktion mit einem derartigen Gasgemisch sogar besser als mit reinem Chlor (vgl. Tabelle 12 und 18), das Verhältnis der gebundenen Al_2O_3 und SiO_2 unterscheidet sich aber kaum von den mit Chlor gegenwirkenden.

Da ein Chlorwasserstoffzusatz im großen Apparaturschwierigkeiten im Sinne einer besonderen Anlage zur Gewinnung von HCl bieten kann, so wurden auch Versuche zur Bildung von HCl direkt im Reaktionsraume angestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Chlor vor dem Einleiten in das Reaktionsrohr mittels Durchleiten durch zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen (Zimmertemperatur) feucht gemacht. Bei hohen Temperaturen tritt eine Wirkung zwischen Chlor, Wasserdampf und Kohle unter Bildung von Chlorwasserstoff (vgl. Tabelle 18) ein.

Im Versuch Nr. 2 wurde der Chlorstrom nach dem Beladen mit Wasserdampf zwecks Zersetzung desselben durch eine bis 1000° erhitzte Kohlschicht durchgeleitet. Die Versuchsergebnisse folgen (vgl. Tabelle 19).

Versuch Nr. 1 zeigte eine Verringerung der Aktivität von Ton im allgemeinen, wie auch eine Verschlechterung der Qualität des gewonnenen Aluminiumchlorids. Dieser Umstand hing damit zusammen, daß Wasserdampf, wie erwähnt, bei 800° langsam durch Kohlenstoff zersetzt wird, der zurückbleibende Teil hemmt das Chlorieren und zersetzt das sich bildende Aluminiumchlorid durch Hydrolyse. Infolgedessen wurde im Versuch Nr. 2 das feuchtmachte Chlor durch ein Rohr mit auf 1000° erhitzter Kohle durchgeleitet.

Tabelle 19

Chlorieren mit feuchtem Chlor bei 800°. Gasgeschwindigkeit = 10 L/Std.
Einwaage = 20 g. 6,25 g Al_2O_3 und 9,41 g SiO_2

Chlorierungs- objekt	Versuchs- bedingungen	Zusammensetzung des Rückstandes				In Reaktion getreten				
		Gesamt- gewicht in g	Ton in g	Al_2O_3 in g	SiO_2 in g	Al_2O_3 in g	Al_2O_3 in %	SiO_2 in g	SiO_2 in %	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$
Ton 1 + Kohle	feuchtes Cl_2	13,3	7,503	3,19	4,22	3,05	48,96	2,19	34,16	1,43
Ton 2 + Kohle	feuchtes Cl_2 durchgel. durch Kohle bei 1000°	13,05	6,760	2,92	3,84	3,33	53,28	2,57	40,09	1,38

Die Ergebnisse entsprechen denjenigen der Einwirkung von reinem Chlor.

Zusammenfassend kann über die Chlorierungsversuche von Ton mit reinem Chlorwasserstoff und Chlor-Chlorwasserstoffgemischen Nachstehendes gesagt werden:

Die Einwirkung von HCl zwingt in der Tat hauptsächlich die Tonerde des Tones in Reaktion zu treten, insbesondere während der ersten Versuchsstunde, dagegen verläuft aber die Reaktion zwischen Ton und Chlorwasserstoff bedeutend langsamer als zwischen demselben und Chlor. Der Zusatz von Chlor zu Chlorwasserstoff verstärkt die Reaktionsaktivität, hat aber größere SiCl_4 -Ausbeuten zur Folge. Ein kleiner HCl -Zusatz zu Chlor ergibt ein Gasgemisch, das aktiver ist als Chlor. Wahrscheinlich hängt das damit zusammen, daß beide Gleichgewichte des ersten Reaktionsstadiums ($\text{Oxyd} + \text{Cl}_2$; $\text{Oxyd} + \text{HCl}$) sich unabhängig voneinander einstellen.

Der Umstand, daß bei einem langsameren Verlauf des Chlorierens von Tonen die Kieselsäure mehr ihre Reaktionsaktivität einbüßt als die Tonerde, wurde von uns sowohl beim Arbeiten mit reinem Chlor (das Verhältnis der in Reaktion getretenen Al_2O_3 : SiO_2 ist bei 800° günstiger als bei 1000°), wie auch bei reinem HCl beobachtet. Da ein Anhäufen eines bestimmten Reaktionsproduktes den Verlauf dieser Reaktion verlangsamen müßte, so haben wir versucht, dem Chlor Kohlenoxyd, AlCl_3 und SiCl_4 -Dämpfe zuzusetzen in der Annahme, daß eine allgemeine Verzögerung der Reaktion ein günstigeres Verhältnis Al_2O_3 : SiO_2 herbeiführen wird.

Die Ergebnisse der Versuche mit CO sind in Tabelle 20 angeführt. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxal- und Schwefelsäure bereitet.

Der Ton wurde ohne Kohlenbeimischung verwendet.

Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr wurde das Gas in zwei Waschflaschen nach TISCHTSCHENKO mit Schwefelsäure getrocknet. Seine Geschwindigkeit betrug 11 bis 12 Liter/Std., die des Chlors 10 Liter/Std. Die Gasmengen waren demzufolge beinahe äquimolekular. Im zweiten Versuche wurde das Kohlenoxyd zur Befreiung von Sauerstoff durch ein Rohr mit glühender Kohle durchgeleitet (vgl. Tabelle 20).

Wir beobachteten einen noch schlechteren Reaktionsverlauf als im Falle von HCl. Wie in jenem Falle wird dies von einem günstigeren Verhältniss der in Reaktion getretenen Al_2O_3 : SiO_2 begleitet. Die allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings äußerst klein, was anscheinend eine Folge einer verringerten Konzentration von Chlor infolge Verdünnung mit Kohlenoxyd ist.

Tabelle 20

Chlorieren von Ton I im $\text{CO} + \text{Cl}_2$ -Strome. CO -Geschwindigkeit = 12 L/St. $T = 1000^\circ$.

Zusammensetzung der Substanz			Zusammensetzung des Rückstandes			In Reaktion getreten					
Ton	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ton	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃		SiO ₂		Al ₂ O ₃ : SiO ₂	
g	g	g	g	g	g	g	%	g	%	g	%
4,5076	2,286	2,2957	4,3360	1,998	2,2800	0,2306	10,34	0,0157	0,70	14,77	
3,0594	1,5113	1,5582	2,5154	1,2941	1,4511	0,2179	14,37	0,1071	6,87	2,09	

Tabelle 21

Chlorieren eines Ton-Kohle-Gemisches im Chlorstrom mit Chloriddämpfen bei 800°. Gasgeschwindigkeit 10 L/St. Kohlengehalt des Gemisches 36,69%.

Chlorierungs- objekt	Zusatz zum Chlor	Zusammensetzung der Substanz				Ton- rückstand g	In Reaktion getreten				
		Einwaage		Ton			Al ₂ O ₃		SiO ₂		
		g	g	g	g		g	%	g	%	
											Al ₂ O ₃
Ton I + Kohle	AlCl ₃	1 5058	0,9533	0,4713	0,4856	0,4832	0,2711	57,52	0,2157	44,42	1,3
	SiCl ₄	1,5930	1,0085	0,4986	0,5137	0,7240	0,2090	41,91	0,1162	22,62	1,85
	—	1,4406	0,9220	0,4558	0,4696	0,5462	0,2200	48,26	0,1662	35,39	1,36

In den Chlorierungsversuchen mit Ton-Kohlegemischen und mit AlCl_3 - oder SiCl_4 -Dämpfen beladenem Chlor wurde letzteres zunächst über Schiffchen mit einem Gemisch von AlCl_3 und Kohle oder metallischem Si und erst danach über ein Ton-Kohlegemisch bei 800° geleitet (Tabelle 21).

Den Tabellen ist zu entnehmen, daß ein Überschuß von Aluminiumchloriddämpfen die Aktivität von Chlor nicht verkleinert, sondern sogar ein wenig verbessert, worüber schon früher die Rede war. In Gegenwart eines Überschusses von SiCl_4 wird das Chlorieren der Kieselsäure des Tones zurückgehalten, ohne auf die Aktivität der Tonerde bedeutend einzuwirken, weshalb das Verhältnis der in Reaktion getretenen $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1,85 erreicht und höher ist, als das mit reinem Chlor erreichte (1,34).

Dieser Umstand ist auch durch ein vor kurzem erteiltes Patent¹⁾ bestätigt worden.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Bedingungen für die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus mit Kohle gemischten Kaolintonen einerseits und Tonerde-Kohlegemischen andererseits untersucht. Als chlorierende Agentien wurden Chlor- und Chlorwasserstoffgas benutzt.

2. Zur Befreiung des ursprünglichen Aluminiumrohstoffes vom Eisengehalte ist ein vorheriges Erhitzen desselben im HCl-Strome bei $400\text{--}900^\circ$ zweckmäßig.

3. Die verwendete Kohlenstoffart ist von Bedeutung. Die besten Ergebnisse wies Holzkohle, die schlechtesten Erdölkoks auf. Brikettieren des Gemisches verschlechtert den Reaktionsverlauf nicht.

4. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff muß ein Kohlenüberschuß gegenüber der theoretischen Menge und ein starker Gasstrom vorhanden sein. Bei der Behandlung mit Chlor ist ein Kohlenstoffüberschuß nicht erforderlich und die Gasgeschwindigkeit nicht von großem Einfluß.

5. Bei kleinen Einwaagen der behandelten Stoffe wirken Chlor und Chlorwasserstoff praktisch gleich energisch ein. Bei größeren Substanzmengen ist die Einwirkung von Chlorwasserstoff weniger energisch als die von Chlor.

6. Die Kieselsäure der Tone wird zugleich mit der Tonerde chloriert, trotzdem reines SiO_2 viel langsamer in Reaktion tritt als

¹⁾ Engl. Pat. 305578 vom 4. Februar 1929, I. G. Farbenindustrie.

Al_2O_3 . Die angestellten Versuche und thermochemische Betrachtungen führen zum Schluß, daß Al_2O_3 katalytisch die Chlorierung von SiO_2 beschleunigt.

7. Die Chlorierung von Tonen beginnt bei 600° und wird bei höheren Temperaturen beschleunigt. Das günstigste Verhältnis zwischen dem in Reaktion getretenen Al_2O_3 und SiO_2 ist bei 800° zu beobachten.

8. Es wurden Versuche zum Herabdrücken der bei der Chlorierung von Tonen in Reaktion tretenden Kieselsäuremenge angestellt. Eine günstige Wirkung weist ein Zusatz von Chlorwasserstoff zum Chlor oder auch reiner Chlorwasserstoff auf, was allerdings ein Herabsetzen der gesamten Reaktionsaktivität, d. h. verminderte Aluminiumchloridausbeute zur Folge hat.

9. Der Zusatz von Siliciumtetrachloriddämpfen zum Chlor setzt den Verbrauch der Kieselsäure des Tones herab, ohne jedoch die Aktivität der Tonerde bedeutend herabzudrücken.

Moskau, Laboratorium für seltene Elemente, des Instituts für Nichteisenmetalle, 30. Dezember 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1931.

Zum Nachweis von Germanium

Von W. GEILMANN und K. BRÜNGER

Mit einer Figur im Text

Der Nachweis kleinster Germaniummengen in Mineralen und Gesteinen ist in den letzten Jahren von besonderem Interesse geworden¹⁾ und auch auf spektrographischem Wege bereits in einer größeren Zahl sulfidischer und silikatischer Mineralien geführt worden.²⁾ Derartige Untersuchungen verlangen einen kostspieligen Spektrographen großer Dispersion, um die zahlreichen, im Bogenspektrum des Minerals auftretenden Linien weit genug zu trennen.

Auf rein chemischem Wege läßt sich Germanium von fast allen anderen Elementen auf Grund der leichten Bildung und Flüchtigkeit des Tetrachlorides durch Destillation mit Salzsäure abtrennen, so daß man zu relativ reinen, wenn auch verdünnten Germaniumlösungen kommt, in denen man den Nachweis leicht mit einem Spektrographen geringer Dispersion führen kann. Die Kombination von Anreicherung auf chemischem Wege und Spektralanalyse gestattet die Verarbeitung einer größeren Substanzmenge und damit eine Steigerung der Empfindlichkeit des Nachweises.

Inwieweit es möglich ist, Germaniummengen in der Größenordnung einiger Tausendstel Milligramme durch Destillation abzuscheiden und im Destillat spektralanalytisch zu erfassen, soll im folgenden gezeigt werden.

Zur Verfügung stand uns ein Quarzspektrograph mittlerer Dispersion der Firma Fuess³⁾, der das Spektralgebiet von 200 $\mu\mu$ bis 600 $\mu\mu$ in einer Ausdehnung von etwa 10 cm abbildete. Zum Nach-

¹⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze* 1 (1923), 54; 2 (1924), 24; *Naturw.* 14 (1926), 295.

²⁾ J. PAPISH, *New occurrences of Germanium I*, *Economic Geology* 23 (1928), S. 660—670; 24 (1929), 470—480. (Hier auch relativ vollständige weitere Literaturangaben. Occurrence of Germanium and Arsenic in Meteorites *Science* 71 [1930], 269—270.)

³⁾ Geschenk der Hochschulgemeinschaft der Technischen Hochschule Hannover.

weis des Germaniums diene das Funkenspektrum der Lösung, das durch einen kondensierten Funken von 12000 Volt Wechselstrom zwischen Kohleelektroden erregt wurde, während eine größere Selbstinduktionsspule im Schwingungskreis lag.

Die Elektroden von quadratischem Querschnitt, etwa 40 mm Länge und 5 mm Stärke, waren aus reinstem Achesongraphit geschnitten und zur Reinigung einige Tage mit häufig gewechselter Salzsäure ausgekocht. Zur Entfernung flüchtiger Chloride wurden sie nach dem Trocknen 1 Stunde auf 1100° erhitzt, worauf die spektrographische Prüfung in dem für uns in Frage kommenden Gebiete keine störenden Linien zeigte.

Die zur Aufnahme der Lösung dienende Elektrode besaß eine Vertiefung, die 25 mm³ fassen konnte, während die andere schneidenförmig angespitzt war. Die Belichtungszeit wurde stets auf 2 Minuten bemessen, innerhalb deren bei unserer Versuchsanordnung 25 mm³ Lösung restlos verdampften.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf Spezialfliegerplatten, orthochromatisch, höchst empfindlich, der Firma Perutz, München.

a) Die Empfindlichkeit des spektrographischen Germaniumnachweises

Zur Feststellung der Leistungsfähigkeit unserer Apparatur und zur Gewinnung von Vergleichsplatten wurden Lösungen von reinem Germaniumtetrachlorid in Salzsäure spektroskopiert und die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Bei Verwendung von 25 mm³ Lösung mit einer Germaniumkonzentration von 0,001% sind die Linien 3039,1; 2754,6 und 2651,6 Å gerade noch sichtbar, demnach beträgt die kleinste noch erkennbare Germaniummenge 0,00025 mg = 0,25 γ. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Befunde von J. PAPISH¹⁾, der im Bogenspektrum noch 0,1 γ durch die Linien 3039,1 und 2651,6 bzw. 2651,1 eben erkennen konnten.

Weitere Versuchsreihen mit Gold- bzw. Platinelektroden in den von FORMÁNEK²⁾ und LUNDEGÅRDH³⁾ angegebenen Formen zeigten die Überlegenheit der Kohle. Trotz wesentlich größeren Verbrauchs

¹⁾ J. PAPISH, New occurrences of Germanium, *Economic Geology* 23 (1928), S. 665.

²⁾ J. FORMÁNEK, *Die qualitative Spektralanalyse*, 2. Aufl., Berlin 1905, 74.

³⁾ H. LUNDEGÅRDH, *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente*, G. Fischer, Jena 1929.

an Lösung verschwanden die letzten Germaniumlinien schon bei einer Konzentration $< 0,075\%$ Ge.

TÖPELMANN¹⁾ machte kürzlich bei der spektroanalytischen Untersuchung tellurhaltiger Lösungen entsprechende Erfahrungen.

Tabelle 1

Funkenspektrum von Germanium in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung

Beobacht. Linien. Wellen- länge in Å	Konzentration der Lösung (g Ge in 100 cm ³)												
	1,0	0,75	0,5	0,25	0,10	0,075	0,050	0,025	0,010	0,0075	0,005	0,0025	0,001
3269,5	++	++	++	++	+	+	+	±					
3124,8	+												
3067,0	+												
3039,1	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	±
2829,1	+	±											
2754,6	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	±
2740,4	+	+	+	+	±								
2709,6	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	±	±	
2691,3	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	±	±	
2651,6 ²⁾	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	±
2592,5	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+	+	±	
2589,2	+	+	+	±									
2533,2	+	+	+	+	+	+	±						
2498,0	+	+	+	+	+	+	+	±	±				
2417,4	+	+	+	+	+	+	±						

Es bedeutet: +++ sehr stark, ++ stark, + sehr deutlich, ± eben erkennbar.

b) Die Konzentrationsfällung des Germaniums

Da sich Germanium in einer schwächeren Lösung als 0,001%ig spektralanalytisch nicht direkt erkennen läßt, wird der Nachweis relativ unempfindlich, wenn, wie es in der praktischen Analyse stets der Fall ist, größere Flüssigkeitsmengen zu prüfen sind. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Lösen des ausgefallenen Germaniumsulfides in einem Tropfen Kalilauge läßt sich das gesamte Germanium der ursprünglichen Lösung leicht konzentrieren und mit großer Empfindlichkeit spektrographisch erkennen.

Wie systematische Versuchsreihen zeigten, wird die Intensität der Germaniumlinien durch die Konzentration der Kalilauge im Probetropfen kaum beeinflußt, wenn das Germanium in n/1 und schwächerer Lauge gelöst ist. Bei doppelt normaler und stärkerer Lauge tritt eine geringe Schwächung der Linien ein. Am geeignetsten

¹⁾ H. TÖPELMANN, Untersuchung von Wismut auf Tellur. Z. anal. Chem. 82 (1930), 291.

²⁾ Fällt zusammen mit 2651,1.

erweist sich als Lösungsmittel für das GeS_2 eine 1—1,5 n-KOH, die das Sulfid schnell löst und das Spektrum kaum beeinflußt.

Zur Feststellung der für die Schwefelwasserstofffällung kleinsten Germaniummengen günstigsten Säurekonzentration wurden 25 γ Germanium in 10 cm³ Salzsäure von 0,1—7,5 n steigender Konzentration nach dem später genau geschilderten Verfahren gefällt und die Spektrogramme nach dem Lösen des Sulfides in 25 mm³ 1,5 n-KOH aufgenommen. Es zeigte sich, daß die günstigsten Resultate bei der Fällung aus 3—4 n-HCl erhalten wurden, und daß 2 γ Germanium in 10 cm³ Lösung noch einwandfrei erkennbar sind. Tabelle 2 zeigt die beobachteten Germaniumlinien in Abhängigkeit von der angewandten Germaniummenge.

Tabelle 2
Leistung der Konzentrationsfällung aus 3,5 n-Salzsäure

Germaniumlinien in Å	Angewandte Germaniummenge in γ pro 10 cm ³ Lösung						
	20	10	7,5	5	3	2	1
2592,5	+	+	+	±	0	0	0
2651,6	+++	++	++	+	+	+	0
2691,3	+	+	+	+	+	±	0
2709,6	+	+	+	+	±	0	0
2754,6	+	+	+	+	±	±	0
3039,1	+++	+++	++	+	+	+	0

Um vor zufälligen Täuschungen gesichert zu sein, wurden die Versuche mit 2 γ und 3 γ Germanium fünfmal zu verschiedenen Zeiten mit völlig gleichem Ergebnis durchgeführt. In einer salzsäuren Lösung ist Germanium noch in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}\%$ spektrographisch einwandfrei erkennbar. Es entspricht dies einer Germaniummenge von 0,1 mg pro 10 cm³ Lösung. Durch Ausführung der Konzentrationsfällung wird sie auf 2 γ pro 10 cm³ reduziert, entsprechend einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}\%$ Germanium.

c) Die Anreicherung von Germanium durch Destillation

Die Abtrennung von Germanium durch Destillation aus salzsaurer Lösung von anderen Elementen ist bereits 1916 von G. H. BUCHANAN¹⁾ für die analytische Bestimmung empfohlen worden. Es war nunmehr zu prüfen, unter welchen Versuchsbedingungen das Destillationsverfahren zur Abtrennung dieser kleinen Germaniummengen sich am geeignetsten erwies. Zu dem Zwecke wurden Destillationsversuche mit 10 γ Germanium durchgeführt und durch Ver-

¹⁾ C. H. BUCHANAN, Journ. Ind. Eng. Chem. 8 (1916), 585; 9 (1917), 661.

gleich der im Destillat nach der Konzentrationsfällung erhaltenen Spektrogramme die günstigsten Bedingungen ausgewählt. Um die Destillation zu erleichtern, wurde im schwachen Kohlendioxidstrom gearbeitet. Aus Lösungen, die in bezug auf HCl 0,75 n und schwächer sind, geht kein Germanium über, aus einer 1 n eine Spur. Mit steigender Acidität steigt die Menge ganz schnell zum Maximum bei einer Konzentration von 3—4 n-HCl. Destilliert man aus stärker saurer Lösung, so nimmt die Intensität der erhaltenen Spektren wieder ab; oberhalb 7,5 n wird sie fast Null, dadurch bedingt, daß mit dem anfangs aus der Vorlage entweichenden Chlorwasserstoff das GeCl_4 fortgeführt wird.

Wie fraktionierte Destillationen aus 50 cm³ 3,5 n-Salzsäure zeigten, ging bei unseren Arbeitsbedingungen das Germanium mit den ersten 10 cm³ Destillat quantitativ über. Versuchsreihen mit fallenden Germaniummengen ergaben, daß 2 γ Germanium noch einwandfrei, bei fünffacher Wiederholung, im Destillat nachweisbar sind.

d) Störung des spektralanalytischen Germaniumnachweises durch einige andere Elemente

Da bei der Destillation aus salzsaurer Lösung Arsen, Selen und Antimon mit dem Germanium als Chloride übergehen können, und sie bei der Konzentrationsfällung ebenfalls als in Kalilauge bzw. dem gebildeten Alkalisulfid lösliche Sulfide abgeschieden werden, war zu befürchten, daß der spektralanalytische Germaniumnachweis in der alkalischen Endlösung beeinträchtigt werden könnte, wenn sie in größerem Überschuß anwesend waren. Spektralaufnahmen von Lösungen mit wachsenden Fremdstoff-Konzentrationen und wechselndem Germaniumgehalt ergaben das in Tabelle 3 zusammengestellte Resultat.

Schon 1 mg As pro 2 cm³ Lösung erniedrigt im Vergleich zur reinen Germaniumlösung die Empfindlichkeit auf etwa $\frac{1}{5}$, größere Mengen auf etwa $\frac{1}{50}$.

Noch stärker ist die Störung durch Selen, das bereits bei kleinem Gehalte die Empfindlichkeit um das 100fache verringert.

Beim Antimon tritt außer der Verminderung der Empfindlichkeit des Nachweises insofern eine Störung ein, als im Spektrum die Antimonlinie 2652,6 auftritt, die die empfindliche Germaniumlinie 2651,6 leicht verdecken kann.

Durch Destillation mit Salzsäure im Chlorstrom läßt sich Germanium leicht von Arsen und auch Selen trennen¹⁾, während das Antimon bei genügend niedriger Destillationstemperatur sowieso kaum übergeht.

¹⁾ L. M. DENNIS u. J. PAPISH, Z. anorg. u. allg. Chem. 120 (1922), 1.

Versuchsreihen mit 2,3 und 5 γ Germanium neben 5, 10 und 100 mg Arsen, Selen und Antimon ergaben bei der Destillation aus drei- bis vierfach n-HCl im schwachen Chlorstrom, daß im Destillate keine Störungen auftraten, und daß 2—3 γ Germanium sich mit Sicherheit auffinden ließen.

Tabelle 3

Störung des spektralanalytischen Germaniumnachweises durch Arsen, Antimon und Selen

	Gehalt an Fremdstoff pro 2 cm ³	Germaniumgehalt in ‰				
		0,50	0,10	0,05	0,01	0,005
Arsen als As ₂ O ₃	1 mg	++	++	++	+	—
	5 „	++	++	+	—	—
	10 „	++	+	±	—	—
	20—100 „	++	+	±	—	—
Selen als SeO ₂	1 mg	++	+	—	—	—
	5 „	++	—	—	—	—
	10 „	++	—	—	—	—
	20—100 „	++	—	—	—	—
Antimon als Sb ₂ O ₃	1 mg	++	+	+	—	—
	5 „	+	±	—	—	—
	10 „	+	±	—	—	—
	20—100 „	+	—	—	—	—

Es bedeutet:

- es sind keine Germaniumlinien beobachtet,
- ± es tritt eben sichtbar die Doppellinie bei 2651,6 auf,
- + 2651,6 ist recht deutlich, außerdem eben sichtbar 2592,5 und 2754,6,
- ++ zu den genannten treten noch 2691,3, 2709,6 und 3039,1 hinzu.

e) Arbeitsvorschrift zum Nachweis von Germanium in Lösungen

Die zu prüfende Lösung wird in den Destillationskolben überführt und, nachdem der Apparat zusammengesetzt und das zum Auffangen des Destillates dienende Zentrifugenglas vorgelegt ist, unter Kühlung mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß sie in bezug auf freie Säure drei- bis vierfach normal ist. Nunmehr leitet man bis zur völligen Sättigung Chlor ein und destilliert anschließend im schwachen Chlorstrom mit kleiner Flamme, so daß im Laufe von 15 Minuten 10—12 cm³ Destillat übergehen.

Die Vorlage wird durch schmelzendes Eis gekühlt und enthält 1 cm³ 3 n-HCl, in die das Ablaufrohr des Kühlers eintaucht.

Zur Sicherheit wird eine zweite Destillation mit derselben Flüssigkeit in der gleichen Weise durchgeführt, nachdem die Vorlage gewechselt ist und durch den Tropftrichter 15 cm³ 3—4 n-HCl dem Destillationsrückstand zugesetzt wurden.

Die beiden Destillate werden in der Kälte mit H_2S gesättigt, nachdem durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure die Acidität auf etwa drei- bis vierfach normal gebracht wurde. Die Gläschen bleiben gut verschlossen über Nacht stehen. Am nächsten Morgen

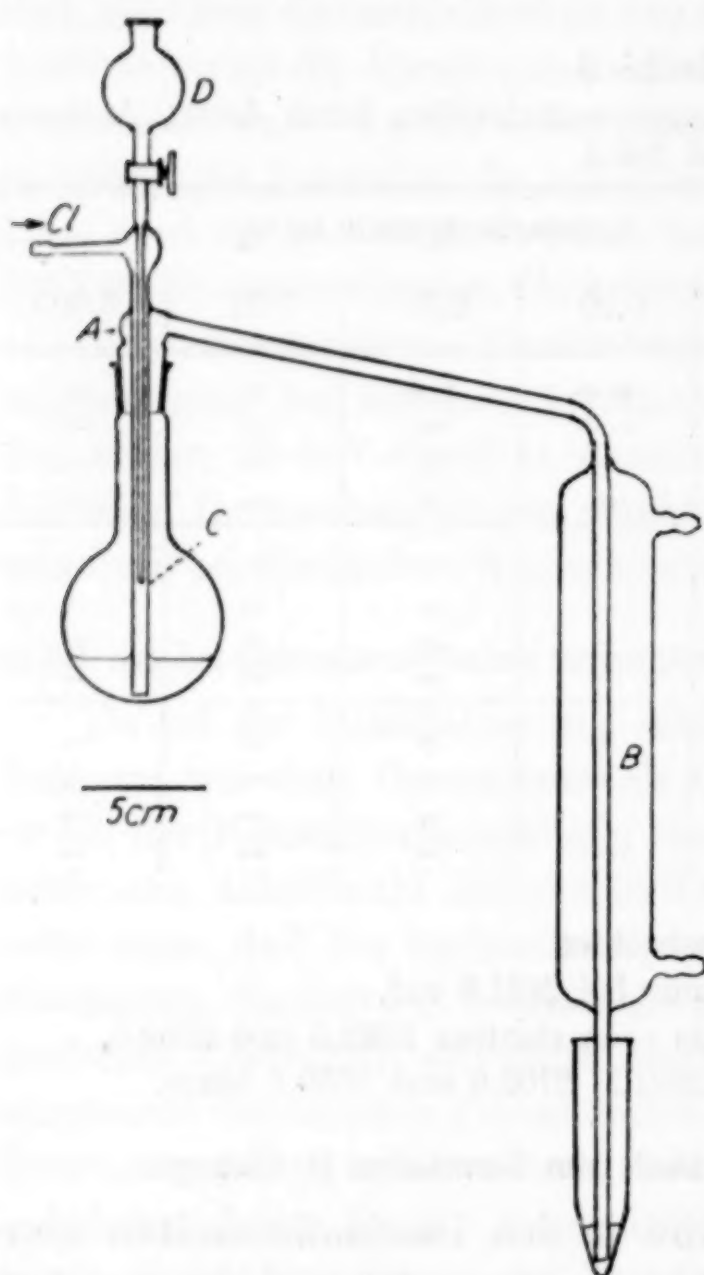


Fig 1.

wird nochmals ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet und gleichzeitig einige Tropfen einer 10% igen wäßrigen Lösung von Natriumsulfit zugesetzt, so daß in der stark bewegten Flüssigkeit die Abscheidung von Schwefel eintritt, der das kolloidale Germaniumsulfid mitreißt. Nunmehr wird durch 5–10 Minuten langes Zentrifugieren bei etwa 2000 Umdrehungen das Gemisch von Germaniumsulfid und Schwefel in der Spitze des Zentrifugenglases festgeschleudert, und darauf die Lösung von dem festhaftenden Niederschlag mit einer Kapillarpipette möglichst restlos entfernt.

Der Niederschlag wird in 50 mm^3 1 n-Kalilauge durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, was häufig insofern Schwierigkeiten macht, als ein

Teil desselben an den Wänden haftet und nur durch geschicktes Drehen und Wenden der Gläser mit der warmen Lauge in Berührung zu bringen ist. Nach völliger Lösung und dem Einengen auf 25 mm^3 wird das Funkenspektrum zwischen Kohleelektroden aufgenommen, nachdem die gesamte Flüssigkeit mit einer Kapillarpipette in die Höhlung der unteren Kohle überführt wurde.

Ist die zu prüfende Lösung frei von Arsen und Selen, so wird das immerhin lästige Chlor durch Kohlendioxyd ersetzt.

Die Destillationsversuche wurden in dem maßstäblich gezeichneten Apparate durchgeführt (Fig. 1). Der Destillationsaufsatz A, dessen Form Verluste an Germanium ausschließt, ist mit dem Ab-

laufrohr des Kühlers *B* verschmolzen. An den Normalschliff können Kolben von 50, 100 und 200 cm³ Inhalt gesetzt werden. Zur Zuführung von Chlor oder Kohlendioxyd dient das eingeschmolzene Rohr *C*, an das der Tropftrichter *D* von 25 cm³ Inhalt geschmolzen ist; sein Ablaufrohr muß $\frac{1}{3}$ kürzer sein, als das Gaszuleitungsrohr, da sich sonst Flüssigkeit zwischen beiden Rohren kapillar festsetzt.

Die Vorlage ist ein konisch verjüngtes Zentrifugenglas.

f) Anwendungen in der Mineralanalyse

Das Verfahren läßt sich für alle Minerale anwenden, die durch irgendein Aufschlußverfahren ohne Germaniumverluste in Lösung zu bringen sind. In erster Linie wird man basische Aufschlußverfahren heranziehen und gänzlich auf die Anwendung von Halogenwasserstoffen oder freien Halogenen verzichten. Die folgenden Methoden führten zu guten Ergebnissen.

1. In Salzsäure lösliche Stoffe (Oxyde, Silikate usw.), aber keine Sulfide.

Sie werden direkt im fertig zusammengesetzten Destillationsapparat in der berechneten Menge konz. HCl gelöst und nach Zusatz eines Überschusses, der die Acidität der Lösung auf 3—4 n bringt, destilliert.

In 10 g Zinkoxyd, so behandelt, ließ sich kein Germanium nachweisen. Setzte man dem Oxyd 3 γ Germanium zu, so traten im Spektrogramm die Linien 2651,6; 2754,6 und 3039,1 auf, mithin waren einwandfrei $3 \cdot 10^{-5}\%$ Germanium erkennbar.

2. Silikate.

Aufgeschlossen wird in der üblichen Weise durch Sodaschmelze, die Schmelze in wenig Wasser aufgeweicht und in den Destillationskolben übergespült, wo vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert wird. Dann wird die Acidität der Lösung auf 3—4 n gebracht und destilliert.

0,2 bzw. 0,3 g eines Glases mit 0,001% Germanium ergaben bei dieser Behandlung im Spektrogramm die Linien 2651,6; 2754,6 und 3039,1; bei 0,3 g außerdem noch 2691,3; 2709,6 und 2754,6, so daß 2 bzw. 3 γ Germanium sicher erkannt wurden.

Von 2 g Topas vom Schneckenstein erhielten wir die Linien 3039,1; 2754,6 und 2651,6 schwach, aber sehr deutlich, entsprechend einem Gehalt von etwa $1-2 \cdot 10^{-4}\%$ Germanium.

3. Zinnstein.

Aufgeschlossen wurde mit der fünffachen Menge Ätzkali im Nickeltiegel und wie beim Silikat weitergearbeitet. 2 g zeigten einen

Germaniumgehalt von etwa $1 \cdot 10^{-4} \%$ durch die Linien 3039,1; 2754,6 und 2651,6.

4. Sulfidische Erze.

Wenn möglich, werden sie durch Abrauchen mit HNO_3 aufgeschlossen, sonst durch Sodasuperoxydschmelze in der zur Schwefelbestimmung üblichen Weise. Die erhaltenen wäßrigen Lösungen einschließlich ungelöster Teile, werden wie üblich destilliert. 10 g Molybdänglanz ergeben bei beiden Aufschlußmethoden die Germaniumlinien 3039,1; 2754,6; 2651,6 und 2592,5 entsprechend einer Germaniummenge von 5–6 γ und einem Gehalt von $5\text{--}6 \cdot 10^{-5} \%$ Ge.

5. Metalle.

Sie werden in völlig chlorfreier Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wird der trockene Salzrückstand mit wenig H_2O in den Destillationskolben überführt und mit HCl im Chlorstrom destilliert. 5 g gediegenes Kupfer¹⁾ vom Lake superior, U. S. A., zeigten einen Gehalt von $4\text{--}6 \cdot 10^{-5} \%$ Ge durch die Linien 3039,1, 2754,6 und 2651,6 recht deutlich.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zum Nachweis kleinster Germaniummengen angegeben, darauf beruhend, daß das Germanium durch Destillation von den Begleitelementen getrennt und im Destillate nach einer Konzentrationsfällung mit Schwefelwasserstoff spektrographisch erkannt wird. Da 2–3 γ Germanium neben größeren Mengen Fremdstoffen mit Sicherheit zu erkennen sind, ist die Methode für die Mineralanalyse brauchbar, wie an einigen Beispielen dargetan wird.

Herrn Prof. Dr. BILTZ danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

¹⁾ J. PAPISH, *Economic Geology* **23** (1928), 668.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1931.

Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen

VII. Mitteilung¹⁾

Reaktionen von Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und Erdalkalicarbonaten

VON WILHELM JANDER UND HERMANN FREY

Mit 3 Figuren im Text

Reaktionen im festen Zustande zwischen basischen und sauren Oxyden, die zu Verbindungsbildung führen, wurden hauptsächlich an Gemischen untersucht, die als saures Oxyd, Wolframtrioxyd, Molybdäntrioxyd und Siliciumdioxyd enthielten. Außerdem wurde das eine oder andere Mal verwandt: TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , UO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .²⁾ In der nachstehenden Untersuchung soll Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd mit in den Kreis der Betrachtung gezogen werden. Es war notwendig, den Reaktionsbeginn dieser Erdsäuren mit Metalloxyden und Carbonaten und die Art der dabei entstehenden Verbindungen festzulegen. An Oxyden und Carbonaten kamen in Anwendung: BaO , SrO , CaO , MgO , ZnO , BaCO_3 , SrCO_3 und CaCO_3 .

Im folgenden wird zunächst nach Besprechung des Ausgangsmaterials über den Reaktionsbeginn berichtet. Daran schließt sich die Art der dabei auftretenden Verbindungen an.

I. Das Ausgangsmaterial

Ta₂O₅: Zur Darstellung des Tantalpentoxydes gingen wir von feinverteiltem metallischem Tantal aus, das unter häufigem Umrühren an der Luft vor dem Gebläse geglüht und so in ein Tantaloxyd von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Ta}_2\text{O}_{4,95}$ übergeführt wurde.³⁾ Dieses wurde mit Kaliumhydroxyd zu Kaliumtantalat aufgeschlossen⁴⁾, in verdünntem Wasserstoffsuperoxyd gelöst, zur Vertreibung des über-

¹⁾ VI. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 397.

²⁾ Zusammenhängendes Referat über Reaktionen im festen Zustande: W. JANDER, Z. angew. Chem. **41** (1928), 73.

³⁾ W. MUTHMANN, L. WEISS u. R. RIEDELBAUCH, Annalen **355** (1907), 58.

⁴⁾ G. JANDER u. W. SCHULZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 225.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 196.

schüssigen Wasserstoffsuperoxyds gekocht und $Ta_2O_5 \cdot aq$ in der Siedehitze mit schwefliger Säure gefällt. Der Niederschlag wurde vor dem Gebläse sehr lange und stark geglüht und zwar so lange, bis er sich praktisch nicht mehr in einem Gemisch von $H_2O_2 + KOH$ löst. Letzteres ist deshalb notwendig, um für die spätere Ermittlung der gebildeten Verbindung ein Trennungsmittel für nicht umgesetztes und umgesetztes Tantalpentoxyd zu besitzen.

Nb₂O₅: Ausgangsprodukt war Nb_2O_5 „rein Kahlbaum“, das ebenso wie Tantalpentoxyd mit Kalilauge aufgeschlossen, gereinigt und geglüht wurde.

BaO: Um das KAHLBAUM'sche Präparat BaO „pro analysi“ möglichst von Wasser und Kohlensäure zu befreien, mußte es zuerst bei 700° , dann bei 1400° in einem Pythagorasrohr erhitzt werden. Nach dem Glühen und Abkühlen wurde das Rohr zerschlagen und das stark zusammengebackene Bariumoxyd gepulvert. Diese Operation wurde stets kurz vor dem Ansetzen eines Versuches ausgeführt, damit möglichst wenig Wasser vom Bariumoxyd angezogen werden konnte.

SrO und **CaO** ließen sich ebenso wie BaO , nur bei etwas tieferer Temperatur entwässern.

MgO, **ZnO**, **CuO** wurden bei 750° geglüht. **BaCO₃**, **SrCO₃**, **CaCO₃** ließen sich durch Erhitzen der KAHLBAUM'schen Präparate „pro analysi“ im Kohlendioxydstrome bei 700 – 800° von restlichen Spuren Wasser befreien.

II. Der Reaktionsbeginn

1. Metalloxyd + Tantal- bzw. Niobpentoxyd

Zur Feststellung des Beginns einer Reaktion im festen Zustande ist die einfachste Methode die oft angewandte Aufnahme einer Erhitzungskurve.¹⁾ Die Ergebnisse dieser bei den Gemischen, die stets im Molverhältnis Erdsäure: Metalloxyd = 1:3 hergestellt sind, finden sich in Fig. 1 (S. 323).

Daraus ersieht man folgendes: Bariumoxyd reagiert mit Tantalpentoxyd von 310° an, mit Niobpentoxyd von 325° an äußerst heftig. Das Reaktionsprodukt ist stark zusammengebacken. Diese Temperaturen stimmen gut überein mit dem von HEDVALL²⁾ und TAMMANN³⁾

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 69; G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 42.

²⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 71; **135** (1924), 49; Svensks Kemisk Tidskrift **7** (1925), 166.

³⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 70.

ermittelten Reaktionsbeginn bei Systemen, die Bariumoxyd enthalten. Strontiumoxyd reagiert mit Tantalpentoxyd von 400° an, mit Niobpentoxyd von 450° an heftig, aber nicht so stark wie Bariumoxyd. Auch diese Temperaturen sind dem Strontiumdioxyd eigentümlich.

Calciumoxyd gibt bei den Erhitzungskurven mit Tantal- und Niobpentoxyd nur sehr schwache Andeutung des Reaktionsbeginnes bei etwa 500° bzw. 550° . Um diese Punkte genauer festlegen zu

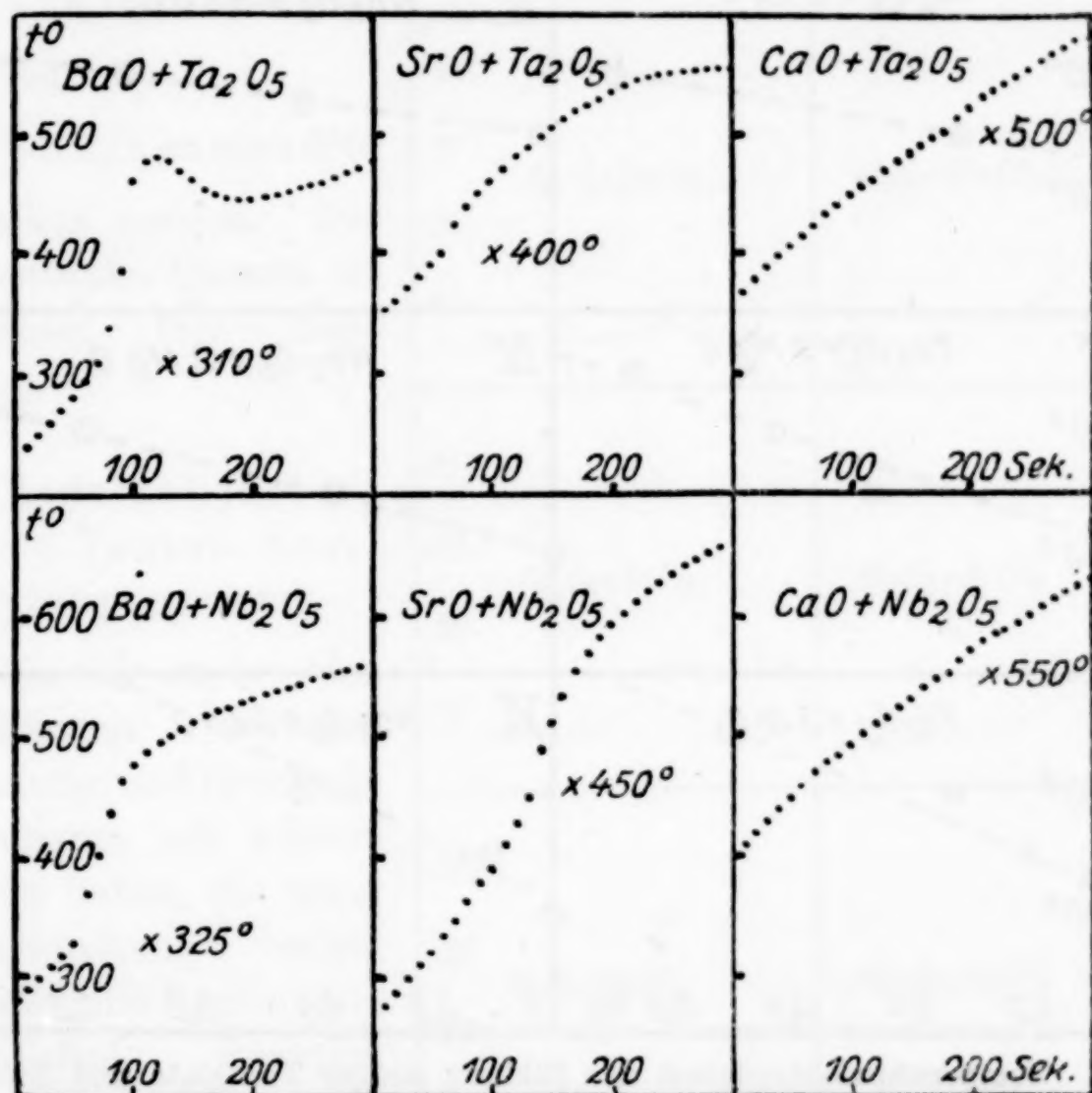


Fig. 1. Erhitzungskurven. Erdalkalioxyd + Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5

können und um zu prüfen, ob tatsächlich sie den Reaktionsbeginn anzeigen, wurden Ausgangsgemische von Erdsäure und Metalloxyd im Molverhältnis 1 : 3 in größeren Mengen hergestellt und stets gleiche Gewichtsmengen unter sonst gleichen Bedingungen auf verschiedene Temperaturen gebracht. Zwischendurch mußte jeweils zweimal gepulvert und die Erhitzungszeit auf 2 Stunden gehalten werden.

Zur Ermittlung des Umsatzes wurden die Reaktionsprodukte mit Salzsäure behandelt, wobei sich das Calciumoxyd löste und das eventuell gebildete Calciumtantalat bzw. -niobat sich zersetzte. Ein

Kochen des Rückstandes mit Kalilauge + Wasserstoffsuperoxyd bewirkte das Herauslösen des umgesetzten Tantal- und Niobpentoxyds. Das Verhältnis der in Salzsäure und Kalilauge + Wasserstoffsuperoxyd gelösten, zur gesamten Erdsäure ergab den prozentualen Umsatz. Die Fig. 2 I und II gibt die gefundenen Werte wieder. Sie zeigt, daß der Reaktionsbeginn im System $\text{CaO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ bei etwa 525° , im System $\text{CaO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ bei etwa 550° liegt, also bei den Temperaturen,

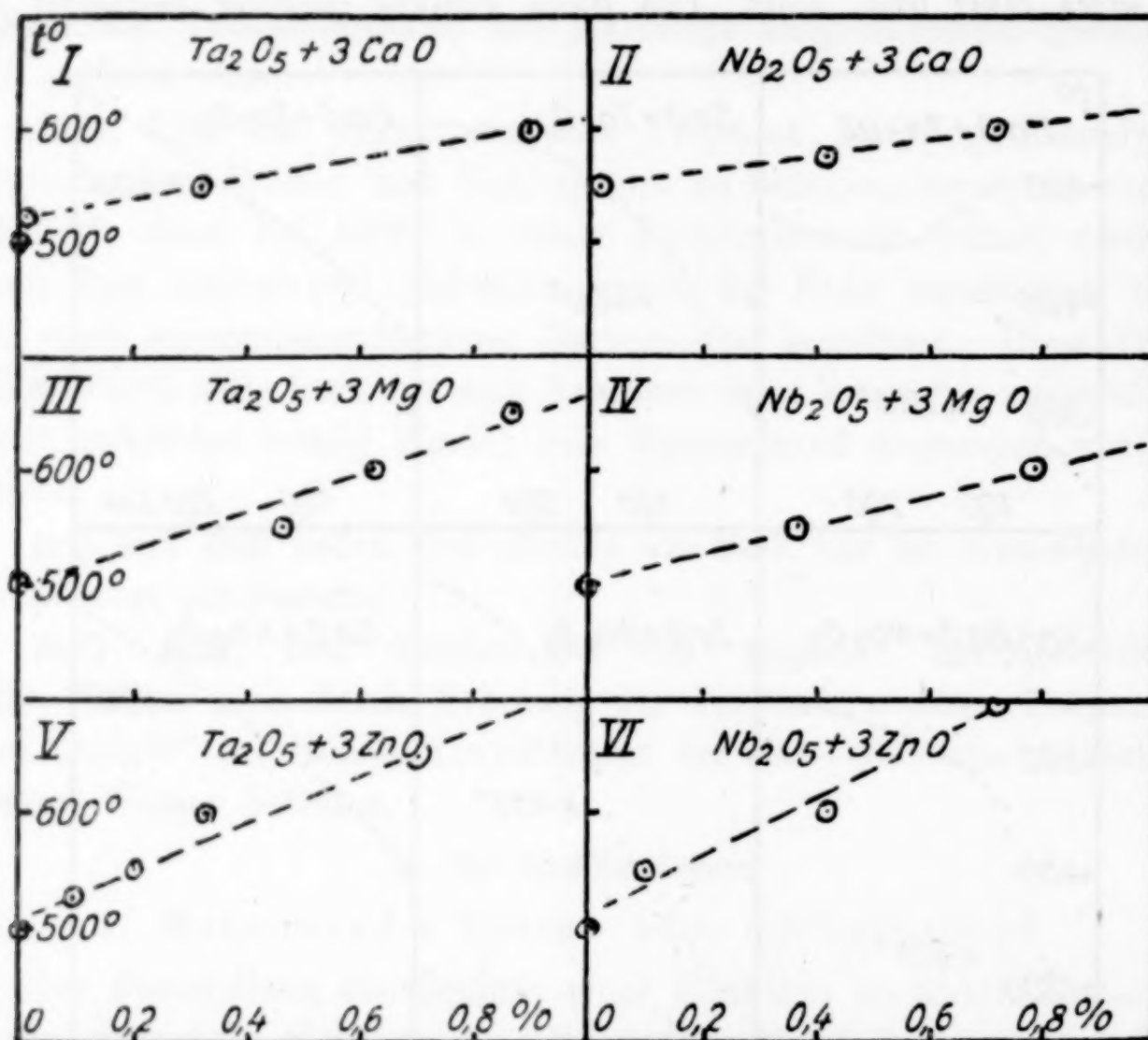


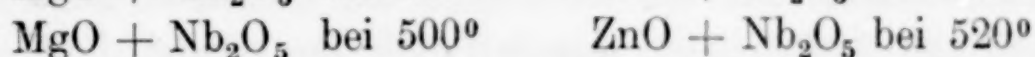
Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Bildung einiger Tantalate und Niobate

die dem CaO zukommen.¹⁾ Die Zahlen stimmen mit den aus den Erhitzungskurven gewonnenen gut überein.

Die Erhitzungskurven bei den Systemen mit Magnesiumoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd gaben gar keine Anzeichen einer Reaktion. Bei diesen Reaktionen ist die Bildungsgeschwindigkeit und Wärmetönung so gering, daß auf den Erhitzungskurven keinerlei Abnormalitäten auftreten. Es wurden deshalb zur Bestimmung des Reaktionsbeginnes ebenso, wie beim Calciumoxyd, eine Anzahl von Gemischen auf verschiedene Temperaturen gebracht.

¹⁾ J. A. HEDVALL, l. c.

Bei Magnesium- und Zinkoxyd ließ sich der Umsatz in gleicher Weise wie bei Gemischen mit Calciumoxyd analytisch feststellen, bei Kupferoxyd konnte durch Farbveränderung von Grau in Grünstichig der Beginn leicht beobachtet werden. Die Figuren 2 III—VI zeigen die Ergebnisse für MgO und ZnO. Hieraus ersieht man, daß der Beginn der merklichen Reaktion in den Systemen



liegt. Aus der Farbveränderung konnte der Reaktionsbeginn bei $\text{CuO} + \text{Ta}_2\text{O}_5$ zu etwa 600°

und bei

$\text{CuO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ zu etwa 650°

festgelegt werden. Der prozentuale Umsatz ist allgemein hier recht gering.

2. Erdalkalicarbonat + Tantal- bzw. Niobpentoxyd

Da wir es bei den Reaktionen zwischen Erdsäuren und Erdalkalicarbonaten mit solchen zu tun haben, die unter Gasabspaltung verlaufen, kann der Beginn einer merklichen Reaktion durch Bestimmung einer Temperatur-Druckkurve leicht aufgenommen werden, ein Verfahren, das

schon öfters mit Vorteil am hiesigen Institut angewandt worden ist.¹⁾

Die Temperatur-Druckkurven sind in Fig. 3 verzeichnet. Aus ihnen liest man folgenden Beginn merklicher Reaktion ab:

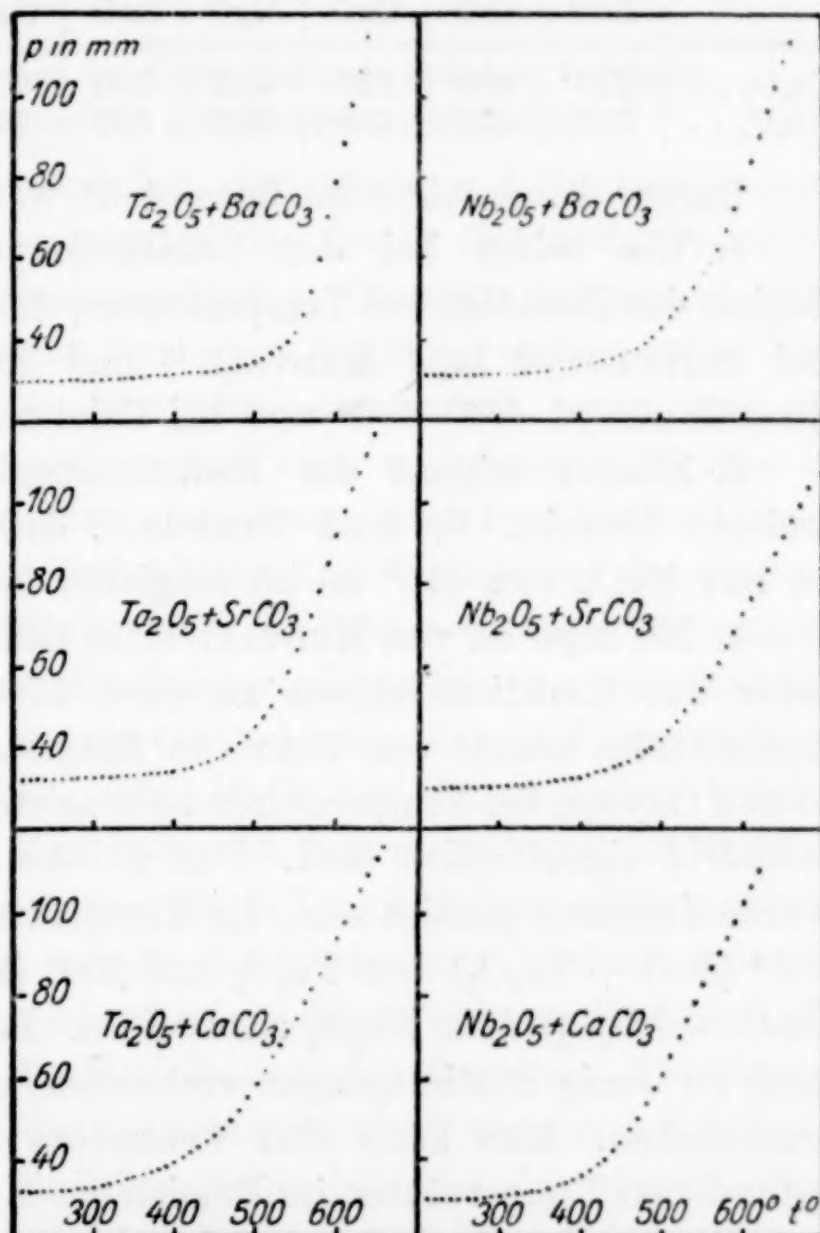


Fig. 3. Temperaturdruckkurven bei den Systemen Erdalkalicarbonat + Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 15.

Ein scharf begrenzter Knickpunkt kann hier nicht festgestellt werden. Dies ist auch zu erwarten, da diese Systeme entweder endotherm oder nur sehr schwach exotherm reagieren.

3. Allgemeines

In Tabelle 1 sind zum Vergleich noch einmal sämtliche Temperaturen des Beginns eines merklichen Umsatzes zusammengestellt.

Tabelle 1

	BaO	SrO	CaO	MgO	ZnO	CuO	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃
Ta ₂ O ₅ . .	310	400	525	485	500	600	480	410	400
Nb ₂ O ₅ . .	325	450	550	500	520	650	450	420	380

Daraus kann folgendes festgestellt werden:

1. Wie schon bei den Erdalkalioxyden vermerkt, liegt der Beginn der Reaktion bei Temperaturen, die diesen eigentümlich sind. Bei Bariumoxyd fand HEDVALL ¹⁾ und TAMMANN ²⁾ 300—390°, bei Strontiumoxyd 400—460° und bei Calciumoxyd 500—580°.

2. Ebenso stimmt der Reaktionsbeginn bei Kupferoxyd mit anderen überein. So fand TAMMANN, daß CuO mit WO₃ von 600° an mit MoO₃ von 615° an zu reagieren beginnt.

3. Bei MgO ist von HEDVALL beim Säureplatzwechsel die Temperatur des Reaktionsbeginns zu etwa 570—630° gefunden worden. Andererseits konnte von TAMMANN festgestellt werden, daß MgO mit sauren Oxyden bei Temperaturen zu reagieren beginnt, die dem Säureanhydrid eigentümlich sind. Das gleiche gilt auch für ZnO. Man würde demnach geneigt sein, die Temperaturen 485° (MgO + Ta₂O₅), 500° (ZnO + Ta₂O₅) dem Ta₂O₅ und 500° (MgO + Nb₂O₅) sowie 520° (ZnO + Nb₂O₅) dem Nb₂O₅ zuzuweisen. Leider sind in diesem Falle noch zu wenig Bestimmungen vorhanden, die eine sichere Einteilung ermöglichen. Man kann aber wenigstens für Nb₂O₅ prüfen, ob die gefundenen Temperaturen im Bereich des Möglichen liegen. TAMMANN hat die Regel aufgestellt, daß häufig Gemische anorganischer Verbindungen im festen Zustande von einer Temperatur an zu reagieren beginnen, die ungefähr bei 0,57 der absoluten Schmelztemperatur einer Komponente liegt. Nb₂O₅ schmilzt bei ungefähr 1200—1250°, wie qualitative Versuche ergaben. Danach wäre der Reaktionsbeginn für Niobpentoxyd bei ungefähr 500—600° zu erwarten, eine Temperatur, die mit den hier gefundenen Zahlen qualitativ übereinstimmt.

¹⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 70; 135 (1924), 49, 70.

²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 42, 70.

Bei Tantalpentoxyd läßt sich diese Rechnung nicht anwenden, da sein Schmelzpunkt unbekannt ist.

4. Über den Reaktionsbeginn der Erdsäuren mit Erdalkalicarbonaten läßt sich wenig aussagen. Der Reaktionsbeginn von BaCO_3 ist zwar nicht sehr weit entfernt von dem des MgO und ZnO ; SrCO_3 und CaCO_3 reagieren aber bei recht tiefen Temperaturen. Daß der Beginn einer Reaktion bei Systemen, die mit Gasentwicklung verbunden sind, häufig aus dem Rahmen herausfallen, hat auch schon TAMMANN gefunden.

3. Die bei den Reaktionen im festen Zustande zwischen Erdsäuren und Erdalkalicarbonaten auftretenden Verbindungen

Nachdem sich nachweisen ließ, daß Niob- und Tantalpentoxyd mit Metalloxyden und -carbonaten im festen Zustande reagieren können und der Beginn einer merklichen Reaktion festgestellt war, kam es darauf an, bei einigen Systemen die dabei auftretenden Verbindungen aufzufinden. Die Ermittlung ist einfach, wenn man ein Trennungsmittel von umgesetzten und nicht umgesetzten Oxyden in Händen hat und wenn sich nur eine einzige oder zwei Verbindungen bilden. Entstehen mehrere Verbindungen, so besteht auf chemischem Wege gewöhnlich nur die Möglichkeit, die beiden Grenzverbindungen, also diejenigen, welche am meisten Basenoxyd oder Säureoxyd im Molekül enthalten, zu erfassen. So konnte schon der eine von uns¹⁾ nachweisen, daß in Systemen BaO-MoO_3 , PbO-MoO_3 nur die normalen Verbindungen MeXO_4 im festen Zustande sich bilden, während im System BaO-SiO_2 zwei Grenzverbindungen Ba_2SiO_4 und BaSiO_3 erfaßt wurden.

Für die Bestimmung, welche Tantalate und Niobate bei den Reaktionen im festen Zustande auftreten, eignen sich nur die Erdalkalicarbonate, jedoch nicht die Erdalkalioxyde, denn ein Trennungsvorgehen von Metalloxyd, das reagiert bzw. nicht reagiert hat, konnte nicht gefunden werden, da die Lösungsmittel für Metalloxyd auch schon die im festen Zustande gebildeten Niobate und Tantalate zersetzen. Auch die Trennung von umgesetztem und nicht umgesetztem Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 stieß zuerst auf erhebliche Schwierigkeiten, bis gefunden wurde, daß Tantal- und Niobpentoxyd in einem Gemische von Kalilauge + Wasserstoffsuperoxyd völlig unlöslich ist, wenn es sehr hoch (über 1000°) längere Zeit erhitzt wurde. In einer solchen Lösung ist aber das $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$, das durch Zersetzung der entsprechenden Tantalate und Niobate mittels Salzsäure entstanden

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 11.

war, löslich. Auf Grund dieser gefundenen Tatsachen konnte folgendermaßen verfahren werden:

Abgewogene Gemische von Erdsäure und Erdalkalicarbonat — beide wie in der Einleitung angegeben vorbehandelt — erhitzte man zunächst bei 150—200° im Platinschiffchen in einem elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz, um die beim Verreiben der Gemenge entstehende Feuchtigkeit zu vertreiben. Sodann wurden sie bei 700 bis 750° unter ständigem Überleiten von Kohlendioxyd zur Reaktion gebracht. Der Gewichtsverlust ergab die entwickelte Menge Kohlendioxyd und damit das in Reaktion getrennte Erdalkalioxyd.

Selbstverständlich ist zur Kontrolle geprüft worden, ob die Erdsäuren und Erdalkalicarbonate, für sich allein erhitzt, gewichtskonstant bleiben, was jedesmal der Fall war.

Das Reaktionsprodukt behandelten wir nun zuerst mit starker Salzsäure, wobei sich das übriggebliebene Erdalkalicarbonat herauslösen läßt und das gebildete Tantalat bzw. Niobat zersetzt wird. Nach Filtration dampften wir die Lösung, in der sich das gesamte Erdalkalicarbonat und etwas kolloidal gelöste Erdsäure befindet, ein, trockneten bei 100°, nahmen erneut mit verdünnter Salzsäure auf, dampften nochmals ein und bestimmten die dadurch quantitativ abgeschiedene Erdsäure.

Der Rückstand, der alles nicht umgesetzte und den größten Teil des in Reaktion getretenen Tantal- bzw. Niobpentoxyd enthält, wurde mit einem Gemisch von $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ einige Zeit auf dem Wasserbad behandelt und dann kurz aufgeköcht, wobei die umgesetzte Erdsäure quantitativ in Lösung geht. Aus der Lösung ließ sich das Oxydhydrat durch Versetzen der heißen Lösung mit schwefliger Säure und kurzes Erhitzen unterhalb des Siedepunktes als flockiger Niederschlag fällen. Zur Entfernung der eingeschlossenen Schwefelsäure mußte man mit verdünntem Ammoniak und darauf mit 1%iger Essigsäure waschen.¹⁾ Bei allen diesen Arbeiten wurde die Filtration durch Verwendung von Membranfiltern vorgenommen, die gerade bei diesen feinkörnigen Niederschlägen ausgezeichnete Dienste leisteten.²⁾ Nur mußte bei den Arbeiten mit alkalischen Lösungsmitteln eine besondere Filterart angewendet werden, die erst vor einiger Zeit in den Handel kam.

Auf die beschriebene Weise war es möglich, die in Reaktion getretene Erdsäure zu ermitteln. Die nicht umgesetzte konnte aus der Einwaage berechnet werden. Zur Kontrolle bestimmten wir sie aber

¹⁾ G. JANDER u. W. SCHULZ, *l. c.*

²⁾ G. JANDER in STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in d. anorg. Chem. Bd. II, 2, S. 928.

noch bei einigen Systemen. Da aber häufig die relativ große Menge Erdsäure schwer von letzten Spuren Wasser vor dem Gebläse zu befreien war, wurde hiervon später Abstand genommen. Die Ergebnisse der Versuche finden sich in den Tabellen 2—4 für Tantalpentoxyd und in 5—7 für Niobpentoxyd. An Mischungsverhältnissen kamen dabei stets Gemenge im Molverhältnis 10:1 bis 1:10 zur Anwendung. In den Tabellen sind in den ersten drei Spalten die Ausgangsprodukte, in der vierten und fünften Kolumne die reagierten Mengen Erdsäure und die entwickelte Menge CO_2 in Gramm und schließlich in der letzten das Molverhältnis der reagierten Produkte angeführt.

Tabelle 2
 $\text{BaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Ta_2O_5	BaCO_3	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{BaCO}_3$	Ta_2O_5	CO_2	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{BaO}$
4,4208	0,1974	10 : 1	0,1890	0,0390	1 : 2,07
4,4213	0,1982	10 : 1	0,0690	0,0110	1 : 2,10
2,2108	0,1973	5 : 1	0,1125	0,0280	1 : 2,50
2,2114	0,1967	5 : 1	0,1040	0,0258	1 : 2,49
2,2100	1,9741	1 : 1	0,1280	0,0385	1 : 3,02
2,2108	1,9761	1 : 1	0,2850	0,0900	1 : 3,17
1,1051	2,4529	1 : 5	0,1090	0,0397	1 : 3,66
0,4423	1,9743	1 : 10	0,0841	0,0321	1 : 3,83
0,4431	1,9751	1 : 10	0,0775	0,0301	1 : 3,90

Tabelle 3
 $\text{SrCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Ta_2O_5	SrCO_3	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{SrCO}_3$	Ta_2O_5	CO_2	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{SrO}$
4,4210	0,1479	10 : 1	0,1415	0,0310	1 : 2,20
4,4228	0,1482	10 : 1	0,1205	0,0282	1 : 2,35
1,3269	0,1475	3 : 1	0,1097	0,0295	1 : 2,70
—	—	1 : 1	0,1324	0,0423	1 : 3,21
2,2100	0,7891	1 : 1	0,1732	0,0557	1 : 3,22
2,2100	2,2143	1 : 3	0,2553	0,0952	1 : 3,74
1,3260	4,4203	1 : 10	0,2708	0,1103	1 : 4,09
1,3263	4,4210	1 : 10	0,3003	0,1251	1 : 4,18

Tabelle 4
 $\text{CaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Ta_2O_5	CaCO_3	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{CaCO}_3$	Ta_2O_5	CO_2	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{CaO}$
4,4100	0,1093	10 : 1	0,1779	0,0360	1 : 2,03
4,4109	0,1050	10 : 1	0,1633	0,0340	1 : 2,09
2,2113	0,1239	4 : 1	0,1563	0,0400	1 : 2,57
2,2100	0,5013	1 : 1	0,2628	0,0850	1 : 3,25
—	—	1 : 1	0,1894	0,0613	1 : 3,25
2,2100	1,5031	1 : 3	0,2942	0,0993	1 : 3,39
1,1050	2,2510	1 : 10	0,2468	0,1002	1 : 4,07
1,1060	2,2509	1 : 10	0,2359	0,0971	1 : 4,13

Tabelle 5
 $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Nb_2O_5	BaCO_3	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{BaCO}_3$	Nb_2O_5	CO_2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{BaO}$
2,6709	0,1978	10 : 1	0,1395	0,0290	1 : 1,26
2,6710	0,1970	10 : 1	0,0937	0,0287	1 : 1,86
2,6704	0,3857	5 : 1	0,1040	0,0351	1 : 2,05
2,6709	0,3840	5 : 1	0,1200	0,0491	1 : 2,48
2,6704	1,9739	1 : 1	0,1020	0,0508	1 : 3,02
0,2678	0,9858	1 : 5	0,1320	0,0832	1 : 3,84
0,2695	0,9870	1 : 5	0,1166	0,0759	1 : 3,95
0,2659	1,9739	1 : 10	0,1587	0,1025	1 : 3,92

Tabelle 6
 $\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Nb_2O_5	SrCO_3	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{SrCO}_3$	Nb_2O_5	CO_2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{SrO}$
2,6704	0,1479	10 : 1	0,1712	0,0285	1 : 1,01
2,6708	0,1476	10 : 1	0,1593	0,0357	1 : 1,36
2,6703	0,2948	5 : 1	0,1076	0,0513	1 : 2,89
2,6707	1,4768	1 : 1	0,0745	0,0379	1 : 3,09
0,2671	0,7383	1 : 5	0,1145	0,0715	1 : 3,79
0,2674	1,4769	1 : 10	0,1593	0,0958	1 : 3,65
0,2678	1,4766	1 : 10	0,1246	0,0817	1 : 3,98

Tabelle 7
 $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reag. Menge in Gramm		Molverhältnis
Nb_2O_5	CaCO_3	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{CaCO}_3$	Nb_2O_5	CO_2	$\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{CaO}$
2,6703	0,1009	10 : 1	0,1069	0,0308	1 : 1,97
2,6708	0,1067	10 : 1	0,0925	0,0294	1 : 1,93
2,6705	0,2010	5 : 1	0,1302	0,0618	1 : 2,88
2,6700	1,0098	1 : 1	0,0900	0,0482	1 : 3,25
0,6701	1,0078	1 : 4	0,0738	0,0497	1 : 4,09
0,2679	1,0002	1 : 10	0,1210	0,0981	1 : 4,92
0,2674	1,0095	1 : 10	0,1180	0,0965	1 : 4,96

Man ersieht aus den Tabellen folgendes: bei großem Überschuß an Tantalpentoxyd im Ausgangsmaterial (10:1) ist das Verhältnis der umgesetzten Mengen stets nahezu gleich 1:2; dieses würde dem Pyrotantalat $\text{Me}^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_7$ entsprechen. Nimmt die Menge des Erdalkali im Ausgangsprodukt zu, so steigt sie auch in den reagierten Anteilen und zwar bis etwa 1:4. Danach müßte also eine Verbindung $4\text{Me}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ entstehen. Bei dem Niobpentoxyd geht das Verhältnis bei großem Überschuß von Erdsäure bei BaCO_3 und SrCO_3 bis fast auf 1:1, bei CaCO_3 bis 1:2 herunter. Daraus wäre zu schließen, daß im

ersten Falle ein Metaniobat $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NbO}_3)_2$ entsteht. Bei großem Überschuß von Erdalkalioxyd kommt im System $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{SrCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$, ebenso wie beim Tantalpentoxyd auf ein Mol Nb_2O_5 bis 4 Mol $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, bei $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ dagegen bis zu 5 $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ auf ein Nb_2O_5 .

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß bei den Reaktionen im festen Zustande zwischen Erdsäure und Erdalkalicarbonat mindestens zwei Verbindungen entstehen. Ob noch mehr Verbindungen auftreten, deren Verhältnis zwischen den Grenzen liegt, läßt sich auf diesem Wege nicht entscheiden.

Es kam nun darauf an, die Grenzverbindungen genau festzulegen. Dazu wurden Mischungen im Molverhältnis 10:1 und 1:10 (einen noch größeren Überschuß der einen Komponente zu nehmen, erlauben die dabei immer mehr ins Gewicht fallenden analytischen Fehler nicht!) mehrfach auf 800° im CO_2 -Strome erhitzt und zwischen den einzelnen Erhitzungen gut gepulvert und verrieben, um immer wieder die einzelnen Komponenten miteinander in Berührung zu bringen. Um hierbei die in Reaktion getretenen Mengen Erdalkalioxyd feststellen zu können, mußte analytisch anders wie früher vorgegangen werden: Das nicht umgesetzte Erdalkalioxyd ermittelten wir, indem wir abgewogene Teile des Reaktionsproduktes in einem kleinen Kölbchen mit verdünnter Salzsäure behandelten, und das entwickelte Kohlendioxyd zur Wägung brachten. Außerdem bestimmten wir das Gesamterdalkali und weiter das umgesetzte Niobpentoxyd in gleicher Weise wie früher.

Tabelle 8

Ausgangsprod. in Gramm		Molverhältnis	Reagierte Menge		Molverhältnis
Ta_2O_5	Carbonat	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Carb.}$	Ta_2O_5	Oxyd	$\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{MeO}$
$\text{BaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$					
4,4203	0,1976	10 : 1	0,1425	0,1003	1 : 2,03
4,4209	0,1973	10 : 1	0,1153	0,1829	1 : 2,07
0,4482	1,9748	1 : 10	0,1045	0,1435	1 : 3,96
0,4420	1,9750	1 : 10	0,1146	0,1578	1 : 3,97
$\text{SrCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$					
4,4208	0,1478	10 : 1	0,1510	0,0743	1 : 2,10
1,3265	4,4212	1 : 10	0,1865	0,1758	1 : 4,02
$\text{CaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$					
4,4109	0,1098	10 : 1	0,1250	0,0325	1 : 2,05
1,1060	2,2521	1 : 10	0,1956	0,1028	1 : 4,15

Tabelle 9

Ausgangsp. in Gramm		Molverhältnis	Reagierte Menge		Molverhältnis
Nb ₂ O ₅	Carbonat	Nb ₂ O ₅ :Carb.	Nb ₂ O ₅	Oxyd	Nb ₂ O ₅ :MeO
BaCO ₃ + Nb ₂ O ₅					
2,6709	0,1976	10 : 1	0,1772	0,1089	1 : 1,07
0,2698	1,9745	1 : 10	0,0715	0,1632	1 : 3,98
SrCO ₃ + Nb ₂ O ₅					
2,6704	0,1467	10 : 1	0,2038	0,0854	1 : 1,02
0,2680	1,4768	1 : 10	0,0831	0,1273	1 : 3,95
CaCO ₃ + Nb ₂ O ₅					
2,6703	0,1009	10 : 1	0,0967	0,0410	1 : 2,03
0,2673	1,0094	1 : 10	0,1377	0,1406	1 : 4,87

Die Tabellen 8 und 9 geben die Resultate wieder; sie zeigen, daß folgende Grenzverbindungen auftreten:

2BaO · Ta ₂ O ₅ = Pyrotantalat	BaO · Nb ₂ O ₅ = Metaniobat
4BaO · Ta ₂ O ₅	4BaO · Nb ₂ O ₅
2SrO · Ta ₂ O ₅ = Pyrotantalat	SrO · Nb ₂ O ₅ = Metaniobat
4SrO · Ta ₂ O ₅	4SrO · Nb ₂ O ₅
2CaO · Ta ₂ O ₅ = Pyrotantalat	2CaO · Nb ₂ O ₅ = Pyroniobat
4CaO · Ta ₂ O ₅	5CaO · Nb ₂ O ₅

Es sind demnach überall die gleichen Verbindungen gefunden worden, wie bei den vorhergehenden Versuchen.

Aus diesen Tatsachen ist zunächst zu ersehen, daß Niob- und Tantalpentoxyd keine Neigung besitzen, im festen Zustande sog. „saure“ Verbindungen zu bilden. Bei Tantalpentoxyd ist das Grenzverhältnis 1 : 2, also Pyrotantalat. Eine Verbindung vom Typus eines Metatantalates konnte nicht gefunden werden. Bei Niobpentoxyd ist das Grenzverhältnis nach der „sauren“ Seite 1 : 1, was einem Metaniobat entspricht. Dagegen haben beide Erdsäuren das Bestreben, mit den Erdalkalien zu stark basischen Verbindungen zusammenzutreten.

Es ist von Interesse, die hier gefundenen Verbindungen mit den auf anderen Wegen ermittelten zu vergleichen. Die auf wäßrigem Wege dargestellten können hier nicht in den Kreis der Betrachtung herangezogen werden, da in wäßrigen Lösungen gänzlich andere Verhältnisse herrschen, als im wasserfreien Zustande. Aus dem Schmelzfluß wurden eine Reihe von Tantalaten und Niobaten gewonnen, von denen diejenigen der Alkalien und Erdalkalien, die mit einiger Wahrscheinlichkeit als gesichert angesehen werden können, in nachstehender Tabelle 10 verzeichnet sind:

Tabelle 10

System	Dargestellt aus einer Schmelze von	Verbindung	Beobachter ¹⁾
Nb ₂ O ₅ + K ₂ O	K ₂ SO ₄ CaF ₂ + K ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	3K ₂ O·4Nb ₂ O ₅ K ₂ O·Nb ₂ O ₅ 5K ₂ O·2Nb ₂ O ₅	A. JOLY A. JOLY RUSS
+ Na ₂ O	Na ₂ F ₂ + Na ₂ CO ₃ 2Na ₂ F ₂ + Na ₂ CO ₃	Na ₂ O·Nb ₂ O ₅ 2Na ₂ O·Nb ₂ O ₅	HOLMQUIST HOLMQUIST
+ CaO	CaF ₂ 2CaO und H ₃ BO ₃	CaO·Nb ₂ O ₅ 2CaO·Nb ₂ O ₅	A. JOLY A. JOLY
+ MgO	H ₃ BO ₃ Verschiedene Methoden	MgO·Nb ₂ O ₅ 2MgO·Nb ₂ O ₅ 3MgO·Nb ₂ O ₅ 4MgO·Nb ₂ O ₅	LARSSON A. JOLY A. JOLY A. JOLY
Ta ₂ O ₅ + K ₂ O	Glühen der wasserhaltigen Verbindungen	K ₂ O·Ta ₂ O ₅	MARIGNAC
+ Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	Na ₂ O·Ta ₂ O ₅	H. ROSE
+ CaO	Ta ₂ O ₅ + CaCl ₂ Ta ₂ O ₅ + CaCl ₂ und natürlich als Mikrolith	CaO·Ta ₂ O ₅ 2CaO·Ta ₂ O ₅	A. JOLY HOLMQUIST
+ MgO	Wie Niobate	4MgO·Ta ₂ O ₅	A. JOLY

Verbindungen der Niobate und Tantalate mit Barium und Strontium aus dem Schmelzfluß sind von unbekannter Zusammensetzung oder gar nicht dargestellt worden.

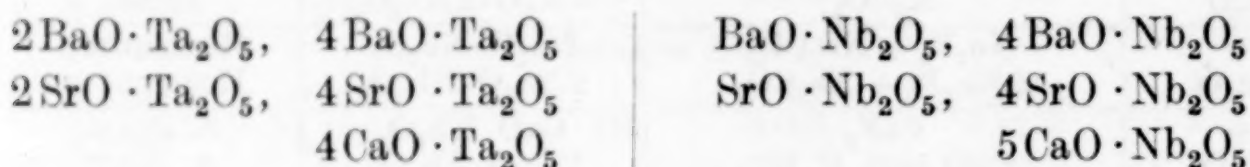
Vergleicht man diese Tabelle mit unseren Ergebnissen, so bemerkt man, daß sowohl in festem Zustande, als auch im Schmelzfluß Tantal- und Niobpentoxyd keine Tendenz besitzen, „saure“ Verbindungen zu bilden. Über dem Verhältnis $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$ bzw. $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{O}:\text{R}_2\text{O}_5 = 1:1$ liegt nur das $3\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{Nb}_2\text{O}_5$; dagegen sind basische Verbindungen verhältnismäßig leicht bildbar: im Schmelzfluß sind $5\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5$, $4\text{MgO}\cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, $4\text{MgO}\cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$, im festen Zustande $4\text{MeO}\cdot \text{R}_2\text{O}_5$, bei Calcium sogar $5\text{CaO}\cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ gefunden worden. Das ist eine erfreuliche Übereinstimmung, wodurch hier gemachten Befunde gestützt werden. Andererseits findet man auch Unterschiede. So ist im Schmelzfluß die Verbindung $\text{CaO}\cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 = \text{Metatantalat}$ und $\text{CaO}\cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 = \text{Metaniobat}$ dargestellt worden, während im festen Zustande die Grenzverbindung nach der sauren Seite nur Pyrotantalat und -niobat ist. Es scheint also bei den angewandten Temperaturen von 700–750° die Metaverbindungen nicht aufzutreten. Etwas Entsprechendes wurde von dem einen von uns²⁾ auch im System $\text{PbO}\cdot \text{WO}_3$ und $\text{PbO}\cdot \text{MoO}_3$ ge-

¹⁾ Literaturnachweis findet sich in GMELIN-KRAUT (7. Aufl.) VI, 1 (1928), 248 ff. u. 311 ff.

²⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 11.

funden; aus dem Schmelzfluß entstehen die Verbindungen $2\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ und $2\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$, im festen Zustande dagegen nur $\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ und $\text{PbO} \cdot \text{MoO}_3$.

Aus den Tabellen sieht man weiter, daß folgende Verbindungen zum ersten Male ermittelt worden sind:

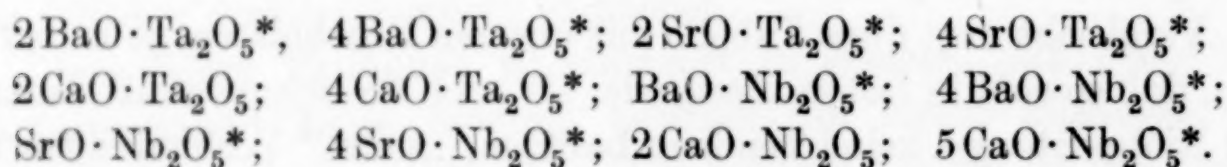


Diese Verbindungen sind sämtlich weiße pulverförmige Substanzen, die, im festen Zustand entstanden, durch Säuren leicht zersetzt werden.

IV. Zusammenfassung

1. Es wurden der Reaktionsbeginn im festen Zustande zwischen BaO , SrO , CaO , MgO , ZnO , CuO , BaCO_3 , SrCO_3 und CaCO_3 auf der einen Seite und Ta_2O_5 und Nb_2O_5 auf der anderen Seite nach verschiedenen Verfahren, Erhitzungskurven, prozentualer Umsatz, Temperatur-Druckkurve, festgestellt.

2. Es konnte ermittelt werden, daß bei den Reaktionen der Erdalkalicarbonate mit den beiden Erdsäuren mindestens je zwei Verbindungen entstehen. Diese sind:



Davon sind die mit einem Stern versehenen zum ersten Male gefunden worden.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1931.

Schmelzdiagramme des Systems Zirkondioxyd-Berylliumoxyd

Von O. RUFF, F. EBERT und H. v. WARTENBERG

Mit einer Figur im Text

Das Schmelzpunktsdiagramm von Zirkondioxyd und Berylliumoxyd ist von uns mit verschiedenem Resultat bearbeitet worden. Die einen (R. und E.)¹⁾ fanden keine Verbindung, sondern nur eine eutektische Linie, und bestätigten dieses Ergebnis durch Röntgenaufnahmen der Schmelzen. Der andere (v. W.)²⁾ fand eine sehr hochschmelzende Verbindung $3\text{BeO} \cdot 2\text{ZrO}_2$. Um diese Diskrepanz zu beseitigen, sind von beiden Seiten neue Ver-

suche gemacht worden mit dem Resultat, daß die Verbindung auch im Schmelzfluß nicht besteht. Dazu wurden bei dem einen von uns (v. W.) erneut Mischungen geschmolzen und analysiert. Die neuen Resultate sind durch Kreuze in dem nebenstehenden Diagramm angegeben, während die früher erzielten als schwarze Punkte eingezeichnet sind und die Werte von R. und E. durch Kreise.

Wie die Figur 1 zeigt, sind die extrem hoch und niedrig gelegenen Punkte zwischen 65 und 85% ZrO_2 nicht wieder gefunden worden, obgleich einer der früheren Beobachter mit zugezogen werden konnte. Sie müssen also als nicht richtig betrachtet werden, ohne die Gründe dafür angeben zu können. Die Temperaturmessungen sind bei der angewandten Sorgfalt in diesem Gebiet auf $\pm 25^\circ$ sicher, aber die

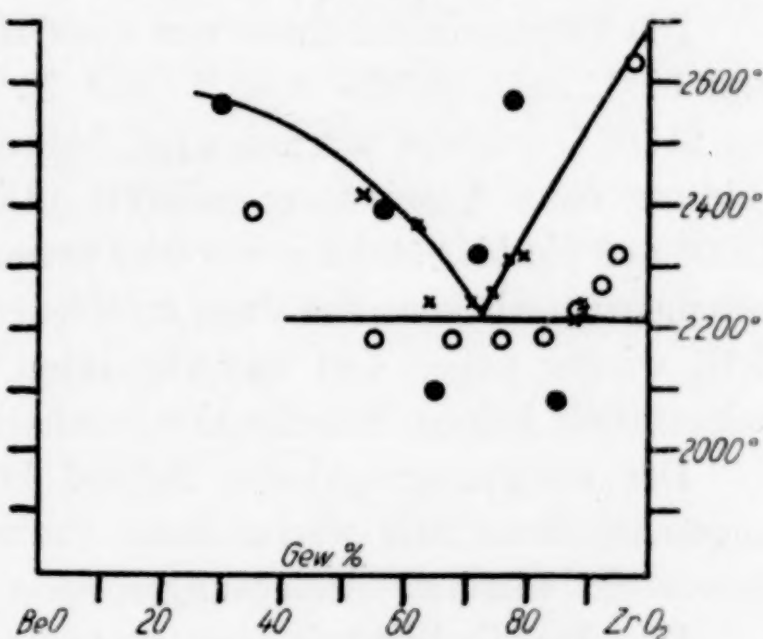


Fig. 1

- I. Messung } v. WARTENBERG
- × II. Messung }
- RUFF und EBERT

¹⁾ O. RUFF, F. EBERT u. E. STEPHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 221.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. H. WERTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930) 178.

Beurteilung, ob die Häkchen schmelzen oder sich verbiegen bei einer gemessenen Temperatur ist naturgemäß ungewisser, so daß bei früh erweichenden oder breiig schmelzenden Stoffen Unsicherheiten von 100° hineinkommen können, aber nicht von 500° im Extremfalle wie hier. Die Beobachtungen lassen sich am einfachsten durch das eingezeichnete Kurvensystem deuten, wobei also die durch Kreuze gekennzeichneten Punkte bei 88 % ZrO_2 nicht als Schmelzpunkte, sondern als Erweichungspunkte auf der eutektischen Linie betrachtet werden. In der Tat ist eine schärfere Differenzierung zwischen den beiden Möglichkeiten mitunter schwierig, so daß diese Auffassung als die natürlichste und einfachste erscheint. Sonst könnte man — da von keiner Seite bezweifelt wird, daß im festen Zustande keine Verbindung existiert — zu der gezwungenen Annahme greifen, daß eine bei etwa 2300° ¹⁾ schmelzende Verbindung beim Erstarren sich wieder zersetzte, wenn nicht dieser der röntgenographische Befund entgegenstände.

Die Röntgenaufnahmen von einer Mischung aus 40% (Mol) ZrO_2 und 60% BeO , welche von R. und E. mit einer Spezialheizkamera bis 2100°C verfolgt worden sind, haben keinerlei Anzeichen für die Bildung einer Verbindung geliefert. Die Heizkamera ließ oberhalb 1000° nur die hier stabil gewordene tetragonale Modifikation des ZrO_2 erkennen; nach dem Erkalten erschienen die Linien des monoklinen ZrO_2 wieder neben den unveränderten Interferenzen des BeO , das bekanntlich keinen Modifikationswechsel durchmacht.

Der röntgenographische Befund blieb der gleiche, einerlei ob ungeschmolzene oder geschmolzene Proben von v. W. oder R. und E. untersucht wurden. Andeutungen einer Verbindung fehlten stets.

Die Empfindlichkeit der röntgenographischen Untersuchungsverfahren ist so groß, daß im System $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ²⁾ die Verbindung ZrCaO_3 mit einer Schmelztemperatur von 2350°C einwandfrei nachgewiesen werden konnte, obwohl das Verbindungsmaximum nur 60 bis 70° bzw. $30\text{--}40^{\circ}$ höher als die eutektischen Geraden lag.

¹⁾ Die Punkte bei 2300° sind mit der größten Sorgfalt in über ein Dutzend Beobachtungen zu verschiedenen Zeiten jetzt immer wieder gefunden.

²⁾ O. RUFF, F. EBERT u. E. STEPHAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 215.

Breslau/Danzig-Langfuhr, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Januar 1931.